

# **Mikroskopie mit ballistischen Elektronen**

Vom Fachbereich Physik  
Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades  
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von  
Christian Alexander Bobisch  
aus Essen

Referent: Prof. Dr. Rolf Möller  
Korreferent: Prof. Dr. Axel Lorke

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 2007

---



## Kurzfassung:

Die vorliegende Arbeit präsentiert atomar und molekular aufgelöste Messungen zum ballistischen Transport von Elektronen durch ultradünne Metallschichten und organische Moleküle. Die Messungen erfolgten mit Hilfe der „Ballistischen Elektronen Emissions Mikroskopie“ (BEEM), einer auf der Rastertunnelmikroskopie basierenden Drei-Punkt-Messmethode zur Charakterisierung von Schottky-Dioden und deren Grenzflächen.

Am Beispiel von Ag/Si zeigt der Vergleich zu bereits bestehenden Messungen für Au/Si viele ähnliche Effekte der unterschiedlichen Metallfilme. Es stellte sich heraus, dass die Eigenschaften der Schottky-Dioden bei Ag/Si nahezu unabhängig von der Wahl der Substratorientierung (Si(111) oder Si(100)) sind. Vielmehr spielt die Präparation des Siliziumsubstrats eine entscheidende Rolle (Wasserstoff terminiert oder geflasht auf ca.  $1500\text{ K}$ ).

Lateral aufgelöste BEEM-Messungen zeigen, dass für Ag/Si, wie für die elektronisch ähnlichen Au/Si-Dioden, an Stufenkanten des Metallfilms ein erhöhter ballistischer Strom sowohl für ein Si(111) als auch ein Si(100)-Substrat auftritt. Messungen zu Wismut auf Silizium-Dioden liefen einen direkten Vergleich des Einflusses von Bandstruktureffekten im Metallfilm auf den ballistischen Transport. Im Gegensatz zu Silber erlaubt Wismut eine Injektion von Elektronen in der Nähe des Gammapunktes, so dass für propagierende Elektronen der Unterschied in der Bandstruktur der beiden Siliziumsubstrate (Si(111) und Si(100)) sichtbar wird. Der bekannte Stufenkanteneffekt im ballistischen Strom tritt für Bi/Si nur bei einem (111)-orientierten Siliziumsubstrat auf.

Weiterführend konnte das Wachstum der Wismutfilme präzise bestimmt werden, da das BEEM-Signal auch auf Korngrenzen im Wismutfilm, Grenzflächeneffekte und die atomare Struktur der Metalloberfläche sensitiv ist.

Nach erfolgreicher Charakterisierung wurden die Bi/Si Dioden zur Detektion ballistischer Ströme durch molekulare Adsorbatschichten benutzt. Im Gegensatz zur bisherigen Verwendung von BEEM wurde die zu studierende Spezies nicht an der Grenzschicht, sondern oben auf der Metallelektrode platziert. Dadurch war es möglich, den Transport ballistischer Elektronen durch Adsorbate zu studieren. Diese neue, Nahfeld Elektronen Transmissionsmikroskopie bei Energien zwischen der Fermi- und der Vakuumenergie wurde zunächst an zwei Modellmolekülsystemen, dem  $C_{60}$  Fulleren und dem Perylenderivat PTCDA, durchgeführt. Bedingt durch die neuartige BEEM-Geometrie wird die erreichbare Auflösung durch den Tunnelprozess bei der Injektion bestimmt, so dass für beide Moleküle intermolekulare Auflösung der Pfade der ballistischen Elektronen erreicht wurde.

---

## Abstract

The present work focuses on the ballistic transport of electrons through ultrathin metallic layers as well as through organic molecules on top of these layers.

The studies were performed using the three terminal technique of “ballistic electron emission microscopy” (BEEM), based on the scheme of scanning tunneling microscopy.

The example of Ag/Si shows many comparable effects concerning ballistic transport in comparison to previous studies on Au/Si Schottky diodes. It turns out, that in the case of Ag/Si the substrate orientation (Si(111) or Si(100)) plays a minor role concerning the electronic properties of the Schottky diodes. However, the preparation of the silicon substrate (Hydrogen terminated or flashed to *1500 K*) critically influences the electronic properties.

Laterally resolved BEEM studies show that the ballistic transport relies on the band structure of the metallic layer. Comparable to Au/Si, for Ag/Si a rise in the BEEM-signal occurs if the injection takes place at a surface step of the metallic layer. This signal is nearly independent of the choice of the substrate orientation. In contrast, a bismuth layer allows the injection of electrons with a  $k_{||}$  near the gamma point, so that the difference in the band structure of both silicon substrate orientations becomes visible for the ballistic electrons. In the case of bismuth, the rise in the BEEM signal at step edges only occurs for a (111)-oriented silicon substrate.

Furthermore the growth of the bismuth layer could be precisely determined using BEEM, since the BEEM signal is also sensitive to grain boundaries in the bismuth layer, interface effects or the atomic structure of the bismuth surface.

After the successful characterisation, the Bi/Si diodes were used as a detector for ballistic electrons injected into organic molecules. In contrast to previous studies, the species to be analysed was placed on top of the metallic layer instead of placing them at the interface. This allows analysing the ballistic transport through adsorbates. For the first time this new, near field electron transmission technique at electron energies between the Fermi- and the vacuum level, was used to study the ballistic transport through two archetypical molecules, the C<sub>60</sub> Fulleren and the perylene derivative PTCDA. Based on the innovative BEEM geometry, the possible lateral resolution is determined by the tunnelling process at the injection, so that for the first time the pathways of ballistic electrons could be studied for both molecules with intramolecular resolution.

---

## Abkürzungen & Naturkonstanten

Å	1 Angstrom entspricht 0.1 nm
AES	Auger Elektronen Emissions Spektroskopie
BEEM	Ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie
BEES	Ballistische Elektronen Emissions Spektroskopie
CMOD	Controle Module
CuPc	Kupfer Phthalocyanin
e	Elementarladung
FM-AFM	Frequency Modulated AFM
IETS	inelastische Tunnelspektroskopie
GxSM	Gnome X Scanning Microscope
IVC	Strom/Spannungs-Konverter
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (low energy electron diffraction),
NC-AFM	Nicht Kontakt Raster Kraft Mikroskop (Non-Contact Atomic Force Microscope),
PTCDA	Perylen Tetra Carboxylsäure Dianhydrid
QUAD	Quadrupol Massenspektrometer
RTM/STM	Rastertunnelmikroskop/-ie,
SEM	Raster Elektronen Mikroskop
SNOM	Scanning Near Field Optical Microscope
SPA-LEED	Spot profile analysis LEED
STS	Rastertunnelspektroskopie,
WSxM	Windows Scanning X (Force, Tunneling, Near Optical, ...) Microscope

Zur internationalen Lesbarkeit aller Zahlenwerte wird in der Arbeit als Dezimaltrennzeichen ein Punkt benutzt.

---

## Index

Kurzfassung:	i
Abstract	iii
Abkürzungen & Naturkonstanten	v
Index	vii
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theorie zur Rastertunnelmikroskopie (STM) und zur Ballistischen Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM)</b>	<b>5</b>
2.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie	7
2.2 Grundlagen der Ballistischen Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM)	15
2.2.1 Die Schottky-Diode	15
2.2.2 Messprinzip	17
2.2.3.Theorien nach Bell-Kaiser und Prietsch-Ludeke	19
2.2.3.1. Erweiterung der Bell-Kaiser- und Prietsch-Ludeke-Modelle	26
<b>3. Experimenteller Aufbau</b>	<b>39</b>
3.1 Das Nanoprobe – die Präparationskammer	40
3.1.1 Ausrüstung	40
3.2 Das Nanoprobe – die STM-Kammer	45
3.3. Spezielle Designs	54
3.4 Spitzenpräparation	59
3.5 Messdatenerfassung und –auswertung	61
3.5.1 Spektroskopie	61
3.5.2 Topografie	61
3.5.3 Bildverarbeitung	62
3.5.4 Kalibrierung	63
<b>4. Präparation und strukturelle Charakterisierung der Proben</b>	<b>65</b>
4.1 Silizium	65
4.2 Epitaktische Silberfilme	69
4.3 Epitaktische Wismutfilme	75
4.4 Molekülschichten	86
<b>5. Ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM) und- Spektroskopie (BEES):</b>	<b>98</b>
<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>98</b>
5.1 BEES Untersuchungen	99

---

5.1.1 BEES am System Ag/Si	99
5.1.1 BEES am System Bi/Si	104
5.2 BEEM Untersuchungen an Silber- und Wismutfilmen	105
5.2.1 BEEM an Ag/Si(111) und Ag/Si(100)	105
5.2.2 BEEM an Bi/Si(111) und Bi/Si(100)	110
5.2.3 Weitere Kontrasteffekte im BEEM-Strom	114
5.3 Ballistischer Transport durch Molekülschichten	123
5.3.1 BEEM an PTCDA	124
5.3.2 BEEM an C <sub>60</sub> /Bi/Si(100)	137
5.3.3 BEEM an C <sub>60</sub> /PTCDA Mischschichten	143
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	148
<b>7. Danksagung</b>	152
<b>8. Literaturverzeichnis</b>	156
<b>Anhang</b>	170
I. curriculum vitae	170
II. Veröffentlichungen	171
III. Selbständigkeitserklärung	172

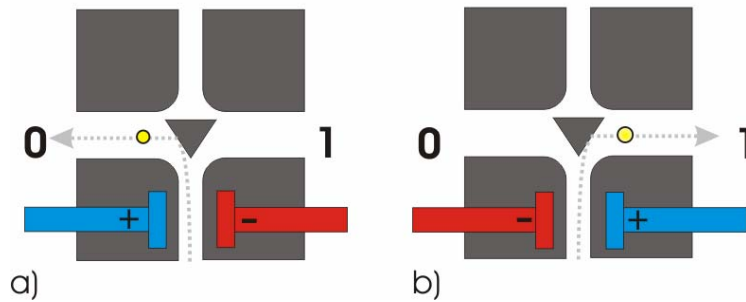


# Mikroskopie mit ballistischen Elektronen

## 1. Einleitung

Physik bedeutet heutzutage nicht nur Grundlagenforschung, sondern auch anwendungsorientierte Forschung mit dem Ziel, physikalische Prozesse optimal nutzen zu können. Besonders im Bereich der Optimierung von elektrischen Systemen ist eine bessere Ausnutzung der physikalischen Gegebenheiten von essentiellern Interesse. Betrachtet man z.B. die Entwicklung der Computerindustrie der letzten Jahre, so ist vor allem eine weitere Miniaturisierung der Bauteile unabdingbar. Das häufig zitierte und strapazierte Gesetz von Moore ist dabei längst an die Grenzen aktueller Fertigungsprozesse gestoßen. Die Strukturen auf den Computerchips und Bauteilen sind dabei bereits so klein geworden, dass deren Größe die elektronischen Eigenschaften maßgeblich bestimmt. Die Miniaturisierung stellt nicht nur eine technologische Herausforderung dar. Damit einher geht die Notwendigkeit, beispielsweise bei steigender Transistorendichte auf einem Chip, gleichzeitig die Wärmeentwicklung zu minimieren. Denn mit steigender Transistorendichte wächst auch die Leistungsaufnahme eines Computerchips. Daraus resultiert ebenfalls eine höhere Wärmeentwicklung, die dann schlussendlich die Lebensdauer des Bauteils bestimmt. Als Konsequenz hieraus ergibt sich, dass man Kontrolle über die Leitfähigkeit von Bauteilen gewinnen muss, um die damit verbundene Dissipation von Energie in diesen steuern zu können. Der Schwerpunkt dieser Arbeit beruht auf einem im Sonderforschungsbereich der DFG angesiedeltem Projekt zur Untersuchung von Energiedissipation an Oberflächen: Teilprojekt C1 „Energiedissipation ballistischer Elektronen“ [SfB02].

Will man die Dissipation von Energie in elektrischen Leitern reduzieren, so lohnt es sich, auf ein Konzept zu setzen, bei dem die elektrische Leitung ballistisch erfolgt. Das heißt, man betrachtet Elektronen, die auf ihrem Weg durch einen Leiter keine Energie verlieren und nur eine geringe Richtungsänderung aufweisen. Für Leitungselektronen trifft das in Edelmetallen für eine Weglänge von ca.  $10\text{ nm}$  zu. Erste Konzepte eines ballistischen Bauteils sind mit dem ballistischen Gleichrichter [Son98] und dem ballistischen Transistor [Tim99] bereits vorgestellt worden. Dort bewegen sich Elektronen auf ballistischen Bahnen durch das Bauelement und werden, wie beim Billard, durch Stoß und Reflexion an einer Deflektoreinheit abgelenkt. Den Auftreffpunkt und damit die Ablenkrichtung ließe sich durch ein elektrisches Feld am Eingang des Transistors einstellen.



**Abbildung 1**

Prinzip des ballistischen Transistors. Zwei Zustände, *eins* und *null*, können eingestellt werden. [She06]

Zur Optimierung eines solchen ballistischen Stroms ist das Studium ballistischer Elektronen notwendig.

Die Analyse ballistischer Transportphänomene geschieht z.B. in einem experimentellen Aufbau, bei dem, mit Hilfe der Tunnelspitze eines Rastertunnelmikroskops, ballistische Elektronen in einen metallischen Leiter gebracht werden. Zur Detektion der ballistischen Elektronen ist dann ein Energiefilter nötig, der alle nicht ballistischen Elektronen herausfiltert. Die Anzahl der ballistischen Elektronen, die den Leiter passiert haben, ermöglicht Aussagen über elastische und inelastische Prozesse (Dissipation) auf ihrem Weg zum Detektor.

Ein solches Experiment ist die ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM) und die ballistische Elektronen Emissions Spektroskopie (BEES). BEEM und BEES wurden gegen Ende der 80er Jahre von Bell und Kaiser zur Charakterisierung von Schottky-Grenzflächen vorgestellt [Bel88, Kai88] und stellen Erweiterungen der traditionellen Rastertunnelmikroskopie (STM) und -Spektroskopie (STS) dar.

In dieser Arbeit wird die Analyse von Silber/Silizium und Wismut/Silizium Schottky-Dioden mittels BEEM und BEES vorgestellt.

Bei der Charakterisierung von Schottky-Dioden sind mehrere Fragestellungen von Interesse:

- Wie effizient ist die Diode?
- Kann man die Effizienz durch veränderte Präparationsparameter steigern?
- Wie homogen ist die Schottky-Diode?

Für diese Fragestellungen ist die BEEM- und BEES-Messmethodik ein ideales Analysemittel. Besonders die laterale Auflösung der STM-basierenden Technik ermöglicht eine lokale Charakterisierung mit größtmöglicher Präzision.

Aufbauend auf ein detailliertes Verständnis können diese Schottky-Dioden nun als Detektoren für ballistische Elektronen eingesetzt werden. Es besteht die Möglichkeit, eine zu untersuchende Spezies an der Grenzfläche zwischen den beiden Elektroden zu platzieren, um den Transport durch diese Objekte zu studieren. Abweichend von dieser etablierten Methode sollen im Rahmen dieser Arbeit Prozesse zur ballistischen Leitung durch organische Moleküle untersucht werden, die oben auf der metallischen Deckelektrode platziert werden.

Organische Moleküle sind deswegen interessant, weil sie die Konstruktion neuartiger Halbleiterbauelemente erlauben. So wurden sie bereits erfolgreich in Feld-Effekt-Transistoren eingesetzt [Jäc04]. Auf dem Weg zum monomolekularen elektronischen Bauelement [Joa00] ist es im Laufe der Jahre offensichtlich geworden, dass das Feld der organischen Elektronik die Physik vor viele offene Fragestellung und Probleme stellt. Seit einigen Jahren beschäftigt sich eine große Anzahl von Veröffentlichungen z.B. mit selbstorganisierten Molekülschichten [Tsu99, Kil06, Lop06, Swa05, Kom99], deren Analyse die Entwicklung einer molekularen Elektronik vorantreiben soll. Dabei ist nicht nur die geometrische Struktur dieser Filme von Interesse. Damit einher geht der Wunsch nach steuerbaren elektronischen Eigenschaften. Dies kann beispielsweise durch die Änderung von Präparationsparametern erfolgen. Neben homogenen Molekülfilmen sind auch heterogene Molekülschichten mit zwei oder mehreren unterschiedlichen Molekülen in einer geordneten Struktur von Interesse [Wil02, Bob03], um an Informationen über Wechselwirkung zwischen den Spezies zu gelangen.

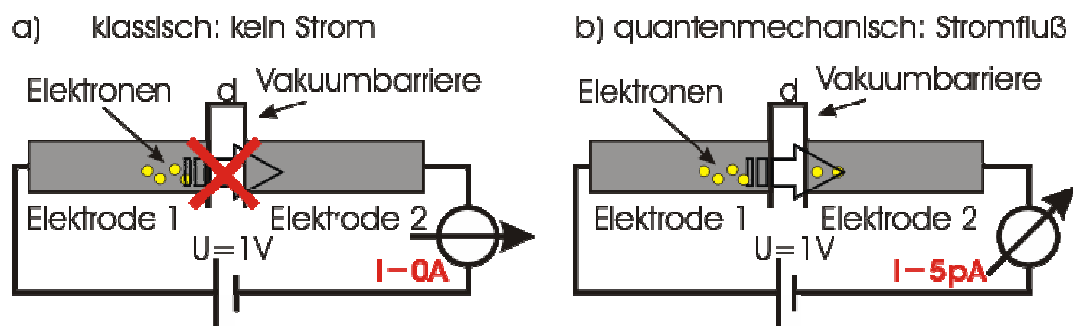
Bei den Messungen zum ballistischen Transport durch organische Molekülschichten sollen folgende Fragestellungen beantwortet werden:

- Welche Abschwächung ergibt sich durch Zufügen einer organischen Schicht für den ballistischen Strom?
- Wie sieht die Energieabhängigkeit des ballistischen Stroms an der Molekül/Metallgrenzfläche aus?
- Welchen Einfluss hat die Verteilung der  $k$ -Vektoren auf den ballistischen Strom?
- Ist der ballistische Strom von der Position des Injektionsprozesses über den Molekülen abhängig?

---

## 2. Theorie zur Rastertunnelmikroskopie (STM) und zur Ballistischen Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM)

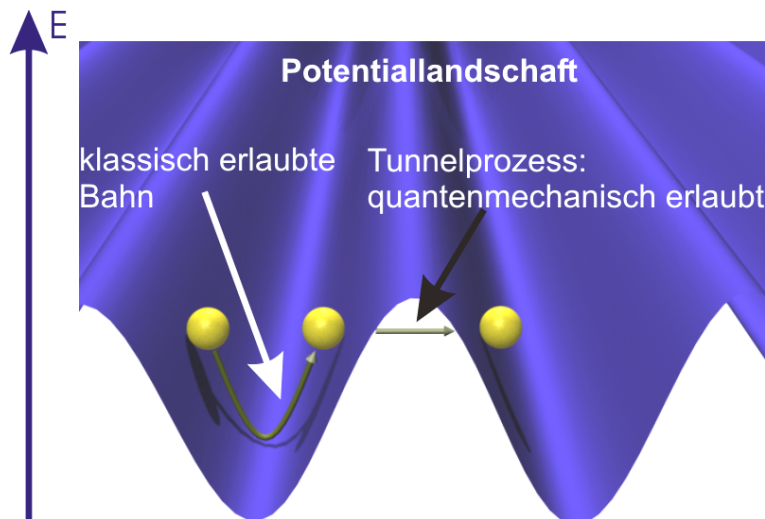
Nach den Vorstellungen der klassischen Physik kann zwischen zwei Elektroden nur dann ein Strom fließen, wenn die Elektroden im physischen Kontakt miteinander stehen. Andernfalls befindet sich zwischen den Elektroden eine Barriere (Vakuumbarriere), die die Elektronen nicht überwinden können. Nach den Erkenntnissen der modernen Physik, der Quantenmechanik, ist es möglich, dass trotz einer Vakuumbarriere zwischen beiden Elektroden ein Stromfluss stattfinden kann (Abbildung 2), sofern die Barriere schmal und nicht unendlich hoch ist.



**Abbildung 2**

a) Es fließt kein Strom durch die Vakuumbarriere der Höhe  $V$  und Dicke  $d$ . b) Bei einem Tunnelprozess kann ein Strom durch die Vakuumbarriere fließen.

Die Lösungen der quantenmechanischen Schrödingergleichung für dieses Problem ergeben dabei eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen auch auf der anderen Seite der Barriere. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist abhängig von der Barrierendicke und -höhe. Folglich können Elektronen eine solche Barriere überwinden, obwohl es ihnen klassisch nicht erlaubt wäre. Man spricht von einem Tunnelprozess, bei dem die zum Strom beitragenden Elektronen die Vakuumbarriere zwischen den Elektroden durchtunneln.



### Abbildung 3

Schema einer Potentiallandschaft: Teilchen können sich auf klassisch erlaubten Bahnen aber auch auf klassisch nicht erlaubten Bahnen (Tunnelprozess) bewegen.

Die Erklärung hierfür liefert die Heisenberg'sche Unschärferelation: Der genaue Aufenthaltsort und der Impuls eines Teilchens können nicht gleichzeitig bestimmt werden. Betrachtet man sehr kleine Strukturen und Distanzen, so kann der Ort eines Objekts nicht genau festgestellt werden, sobald der Impuls mit hinreichender Genauigkeit bekannt ist. Die Objekte können dann nicht mehr durch lokalisierte Teilchen wie in Abbildung 3 beschrieben werden. Ist ein solches Objekt nun ein Elektron an der Spitze einer Elektrode, so sorgt dessen Unschärfe dafür, dass das Elektron ebenfalls eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Spitze besitzt. Platziert man in unmittelbarer Nähe nun eine weitere Elektrode, ohne beide in physischen Kontakt zu bringen, so kann das Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit diese zweite Elektrode erreichen. Das Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen den Elektroden erhöht die Anzahl an besetzten Elektronenzuständen auf der einen Seite der Barriere. Die Differenz in der Besetzung der Zustände erzeugt eine Vorzugsrichtung für einen Fluss von tunnelnden Elektronen.

Solche Tunnelprozesse finden nicht nur in künstlich erzeugten Experimenten statt. Die Erklärung des  $\alpha$ -Zerfalls wäre ohne die Existenz eines Tunnelprozesses nicht möglich. Dort gelangen  $\alpha$ -Teilchen über den Tunnelprozess aus dem Kern eines Atoms heraus und verlassen es, obwohl deren Energie klassisch nicht genügt. Die  $\alpha$ -Teilchen tunneln durch die Barriere durch und befinden sich dann außerhalb des Atoms.

Die Rastertunnelmikroskopie [Bin81] (STM<sup>1</sup>) gehört heutzutage zu den Standardoberflächenanalysemethoden. Mit ihr ist es gelungen, den quantenmechanischen Prozess des Tunnelns von Elektronen über eine Vakuumbarriere experimentell auszunutzen. Entscheidend ist dabei, dass der zu messende Tunnelstrom abhängig vom Tunnelabstand auf einer Längenskala von einem atomaren Radius abklingt. Dies ermöglicht ein sehr hohes räumliches Auflösungsvermögen.

Im Folgenden werden kurz die elementaren Grundlagen zur Beschreibung des Tunnelstroms in der Rastertunnelmikroskopie dargestellt. Dazu sei an dieser Stelle auf die bekannte Theorie von Tersoff und Hamann [Ters85] verwiesen, welche in vielen Diplom und Doktorarbeiten ausführlichst beschrieben wurde [Ban02, Bob02, Wag06, Wey06]. Stattdessen sei eine etwas einfachere Beschreibung von Simmons rezipiert [Sim63], die einen Tunnelprozess zwischen zwei Metallelektroden beschreibt. Da dort die Geometrien von Spitze und Probe völlig vernachlässigt werden, bekommt man für den Tunnelstrom einen Ausdruck, der sich analytisch gut erfassen lässt und dennoch die bekannten Zusammenhänge wiedergibt.

Besonders in Hinsicht auf die Theorie zur Ballistischen Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM) erweist sich die Darstellung des Tunnelstroms nach Simmons als nützlich, da man eine analytische Beschreibung zum dort gemessenen BEEM-Strom mit einer einfachen Erweiterung des Simmons Konzepts erhält.

Sowohl der Ansatz von Simmons, als auch die Beschreibung von Tersoff und Hamann stimmen darin überein, dass der schlussendliche Term zur Beschreibung des Tunnelstroms die gleichen Abhängigkeiten aufweist: die exponentielle Abhängigkeit vom Abstand und die lineare Abhängigkeit von einer zwischen den Tunnelelektroden angelegten Tunnelspannung. Die eindimensionale Beschreibung von Simmons mit planaren Elektroden kann natürlich nicht die laterale Auflösung eines STM's erklären, dies leistet die Theorie von Tersoff und Hamann.

## **2.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie**

Bei der Beschreibung eines Tunnelstroms, der zwischen zwei Elektroden über eine Vakuumbarriere fließt, lässt sich die Gesamttunnelstromdichte  $j_T$  als Differenz der Stromdichten in Richtung von der Spitze zur Probe ( $j_h$ ) und umgekehrt ( $j_z$ ) darstellen.

---

<sup>1</sup> Deutsche Abkürzung RTM. Aufgrund der Durchsetzung der internationalen Abkürzung STM in Deutschland wird diese ebenfalls hier und im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet.

$$j_T = j_h - j_z$$

**Glg. 1<sup>2</sup>**

Dabei gilt für den Strom der von der Probe zur Spitze fließt:

$$j_h = e \int_0^{\infty} D(E_z) \cdot n(v_z) v_z dv_z.$$

**Glg. 2**

dabei sind:

$E_z$  : Energie der Elektronen

$v_z$  : Elektronengeschwindigkeit in z Richtung

$e$  : Elementarladung

$D(E_z)$ : Transmissionswahrscheinlichkeit der Tunnelbarriere

$n(v_z)$  : Dichte der tunnelnden Elektronen mit Geschwindigkeit  $v_z$

Substituiert man nun die Geschwindigkeit der Elektronen mit dem bekannten Zusammenhang

$$E_z = \frac{m_0}{2} v_z^2, \text{ also } v_z = \sqrt{\frac{2}{m_0} E_z} \Rightarrow dv_z = \frac{\sqrt{\frac{2}{m_0}}}{2\sqrt{2m_0 E_z}} dE_z = \frac{1}{\sqrt{2m_0 E_z}} dE_z,$$

so erhält man:

$$\frac{j_h}{e} = \frac{1}{m_0} \int_0^{\infty} D(E_z) \cdot n(v_z) dE_z.$$

**Glg. 3**

Da die Elektronendichte das Produkt aus der Zustandsdichte der Elektronen und der Fermi-Verteilung ist, besteht die erste Aufgabe darin, die Zustandsdichte  $Z$  der Elektronen herzuleiten. Sie ist die Summe aller möglichen Zustände, beschrieben durch den Wellenvektor  $k$  in einem Volumen  $V$  und auf dieses Volumen normiert. Hinzu kommt der Faktor zwei, da jeder Zustand durch zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spins besetzt werden kann.

$$Z(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = \frac{1}{V} \cdot 2 \cdot \sum_{\{\vec{k} | m_0 v \leq \hbar k \leq m_0 (v+dv)\}} 1$$

**Glg. 4**

---

<sup>2</sup> Glg.: Gleichung



Zur weiteren Lösung wird die Summe in ein Integral über  $k$  überführt. Als Lösungen der stationären Schrödingergleichung für ein freies Elektronengas, wie hier angenommen, erhält man:  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ . In einem Kasten mit den Seitenlängen  $L_i$  gilt bei periodischen Randbedingungen:

$$k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i \text{ mit } i = x, y, z \text{ und } n_i \in N$$

$$\Rightarrow \Delta k_i = \frac{2\pi}{L_i}$$

Zusätzlich kann man noch ersetzen:  $1 = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k$ .

Führt man nun die Summe in Glg. 4 in ein Integral über, erhält man nach Umschreiben in Kugelkoordinaten folgende Gleichung:

$$Z(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = \frac{1}{V} \int_{\frac{m_0}{h}v}^{\frac{m_0}{h}(v+dv)} k^2 dk \int_0^\pi d\Theta \int_0^{2\pi} d\Phi \frac{V}{(2\pi)^3}.$$

Die Integration und Taylorentwicklung bis zur ersten Ordnung liefert die Gleichung

$$Z(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = 2 \left( \frac{m_0}{h} \right)^3 4\pi v^3 dv.$$

#### Glg. 5

Stellt man die linke Seite dieser Gleichung ebenfalls in Kugelkoordinaten dar, so ergibt sich nach Ausführen der Winkelintegrale:  $Z(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = 4\pi Z(\vec{v}) v^2 dv$ .

Kombiniert man die gewonnenen Gleichungen, so folgt für die geschwindigkeitsabhängige Zustandsdichte des freien Elektronengases:

$$Z(v) = 2 \left( \frac{m_0}{h} \right)^3.$$

#### Glg. 6

Die erhaltene Zustandsdichte wird mit der Fermiverteilung, die um die Tunnelspannung  $U_T$  verschoben wurde, multipliziert. Dabei liegt die Tunnelspannung an der Tunnelspitze an.

Für das Intervall  $[v_z, v_z + dv_z]$  folgt daraus:

$$n(v_z) = \int dv_x \int dv_y \cdot Z(v) f(E(v) - eU_T),$$

#### Glg. 7

mit  $f(E)$ : Fermifunktion bei der Temperatur  $T=0$ .

Da nur der Betrag der Geschwindigkeit beiträgt, kann man für die  $XY$ -Ebene Polarkoordinaten einführen:  $v_{\parallel}^2 = v_x^2 + v_y^2$ . Nach einer Variablentransformation zu  $E_{\parallel} = \frac{m}{2} v_{\parallel}^2$  ergibt sich da-

mit für die Elektronendichte: 
$$n(v_z) = \frac{4\pi m_0}{h^3} \int_0^{\infty} dE_{\parallel} f(E_{\parallel} + E_z - eU_T).$$

Eingesetzt in die Gleichung für die Stromdichte (Glg. 1) kann man dann für die Stromdichte schreiben:

$$\frac{j_h}{e} = \frac{4\pi m_0}{h^3} \int_0^{\infty} dE_z D(E_z) \int_0^{\infty} dE_{\parallel} f(E_{\parallel} + E_z - eU_T).$$

**Glg. 8**

Analoge Überlegungen führt man für die Stromdichte  $j_z$  in Rückrichtung durch. In diesem Fall ist die Fermifunktion dann nicht mehr um die angelegte Tunnelspannung verschoben. Damit können wir nun die Gesamtstromdichte  $j_T = j_h - j_z$  schreiben als:

$$\frac{j_T}{e} = \frac{4\pi m_0}{h^3} \int_0^{\infty} dE_z \underbrace{D(E_z)}_{\text{Transmission}} \int_0^{\infty} dE_{\parallel} \left[ \underbrace{f(E_{\parallel} + E_z - eU_T)}_{\text{Fermiverteilung der Spitze}} - \underbrace{f(E_{\parallel} + E_z)}_{\text{Fermiverteilung der Probe}} \right].$$

**Glg. 9**

Diese Gleichung wird später der Ausgangspunkt zur Berechnung des BEEM-Stroms sein.

Eine analytische Lösung des Tunnelstromintegrals erfolgt ausführlich in der Referenz von Simmons [Sim63]. Eine Taylorentwicklung bis zur ersten Ordnung liefert schlussendlich die Gleichung für die Tunnelstromdichte:

$$j_T \propto \frac{\sqrt{\Phi_M}}{d} U_T \exp(-A\sqrt{\Phi_M} \cdot d).$$

**Glg. 10**

Mit:

$d$  Abstand Spitze/Probe

$\Phi_M = \frac{1}{d} \int_0^d \Phi(z) dz$  mittlere (Tunnel-)Barriere

$\Phi(z)$  Tunnelbarriere

$A \approx \sqrt{32m_0 \frac{\pi}{h}}$  in guter Näherung konstanter Faktor

$U_T$  Angelegte Tunnelspannung

Wie man sieht, ist der Tunnelstrom proportional zur Tunnelspannung und exponentiell vom Abstand abhängig. Zusätzlich sorgen die Faktoren im Exponenten für die extreme Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand Spitze/Probe, so dass bereits Bruchteile des atomaren Abstands eine signifikante Änderung des Tunnelstroms erzeugen. Der Vorfaktor für  $d$  im Exponenten der e-Funktion ist von der Größenordnung  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . Bei einer Änderung des Abstands  $d$  um  $1/10 \text{ nm}$  ändert sich das Tunnelstromsignal um eine Größenordnung.

### **Tunneln durch Adsorbatschichten**

Die oben hergeleiteten Überlegungen zum Tunnelprozess gelten streng nur für zwei metallische Elektroden, also eine metallische Tunnelspitze und ein metallisches Substrat. Ein Großteil der vorgestellten Messungen arbeitet jedoch mit einer Adsorbatschicht organischer Moleküle, die sich zwischen Spitze und Metallsubstrat befinden. Eine Erweiterung der bekannten Tunneltheorien stammt von Sautet und Joachim [Sau92, Sau96]. Sie beschreiben die Tunnelspitze und die metallische Probe als Folge identischer Zellen, die ihrerseits an ein Elektronenreservoir angekoppelt sind. Das Molekül befindet sich zwischen den beiden metallischen Kontakten, wobei die Tunnelspitze als Cluster dargestellt wird. Spitze, Tunnelbarriere und Substrat bilden eine Art Supermolekül, durch das für den Tunnelstrom verschiedene Strompfade zu Verfügung stehen. Dabei können die Elektronen von einer Elektrode zur anderen tunneln, ohne dass das dazwischen liegende Molekül beteiligt ist. Dies ist ein so genannter „through space“ Tunnelprozess [Joa90]. Ein weiterer Pfad verläuft durch das Molekül, ohne dass die Elektronen direkt zwischen den Elektroden tunneln können. Man spricht hier von einem „through bond“ Prozess. Für den Tunnelprozess fungiert das Supermolekül als eine Art Störstelle, deren Auswirkungen mit Hilfe der Störungstheorie berechnet werden können. Im Rahmen der „Elastic Scattering Quantum Chemistry“ (ESQC) oder der Greenfunktionen-Methode wird die entsprechende Störmatrix bestimmt. Großer Vorteil dieser Methode ist die Implementierung der Wechselwirkung zwischen Spitze, Probe und Molekül. Man erhält den Tunnelstrom durch Aufaddition aller möglichen Kanäle unter Berücksichtigung eines zusätzlichen Interferenzterms.

Meist genügt jedoch eine weitaus einfachere Betrachtung. Da die meisten Moleküle zum jeweiligen Substrat schwach gebunden sind, kann man die HOMO oder LUMO<sup>3</sup> Zustände der Moleküle als für den Tunnelprozess relevante Zustände annehmen. Diese werden für isolierte

---

<sup>3</sup> Highest occupied bzw. lowest unoccupied molecular orbital (HOMO bzw. LUMO) bezeichnen die beiden Zustände des Moleküls, die am nächsten zur Fermienergie liegen.

---

Moleküle bestimmt, wobei bereits gezeigt werden konnte, dass z.B. für PTCDA- oder CuPc Moleküle<sup>4</sup> die STM-Bilder sehr gut vorhergesagt werden konnten [Str98, Sau91].

## Messprinzip

In der Rastertunnelmikroskopie nutzt man den in Glg. 10

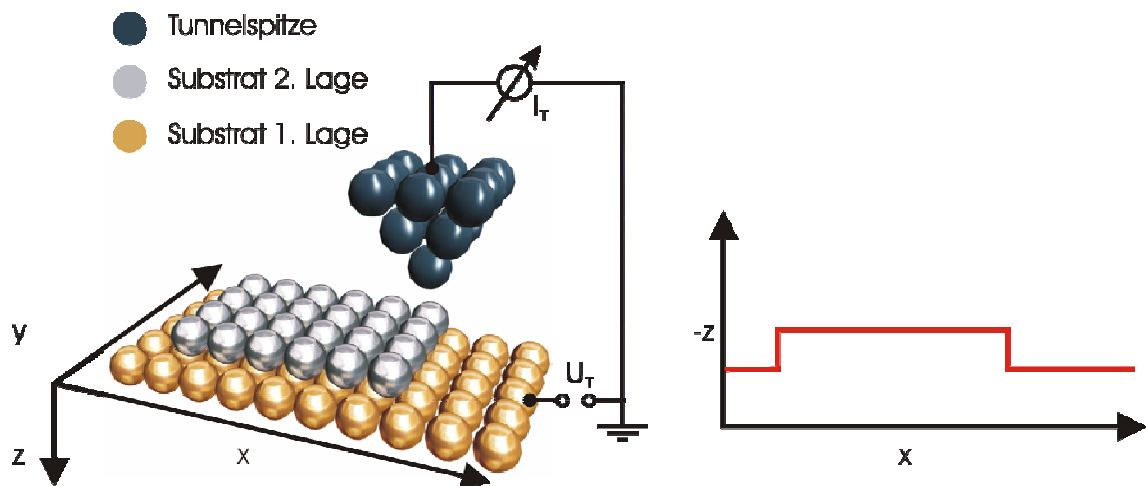
$$j_T \propto \frac{\sqrt{\Phi_M}}{d} U_T \exp\left(-A\sqrt{\Phi_M} \cdot d\right)$$

dargestellten Zusammenhang zwischen Tunnelabstand und Tunnelstrom aus. Die Messgröße ist der Tunnelstrom, der bei einer Tunnelspannung von  $1\text{ V}$  und einem Abstand von  $0.5 - 1.0\text{ nm}$  typischerweise einige  $pA$  bis wenige  $nA$  beträgt. Da der Vorfaktor für  $d$  im Exponenten der e-Funktion von der Größenordnung  $1\text{ Å}^{-1}$  ist, bekommt man eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit des Tunnelstromsignals vom Abstand Spitze/Probe  $d$ . So ändert sich einer Variation des Abstands  $d$  um  $1/10\text{ nm}$  das Tunnelstromsignal um eine Größenordnung. Gelingt es nun, eine leitende Spitze mit hoher Präzision vor eine leitende Oberfläche sowohl im Abstand, als auch in lateraler Position zu bewegen und dabei den Strom zu messen, so erhält man Information über die Elektronendichteverteilung der untersuchten Oberfläche. Diese Information ermöglicht Rückschlüsse über die atomare geometrische Struktur der Oberfläche, bis hin zu ihrer atomaren Auflösung. Man sieht nicht - wie häufig behauptet - die Position der Atome der Oberfläche, sondern die Elektronendichteverteilung, die jedoch mit den Atompositionen korreliert ist.

Die erste experimentelle Realisierung eines solchen Experiments gelang Gerd Binnig, Heinrich Rohrer und Christoph Gerber im Jahre 1981 [Bin81]. Für diese Pionierarbeit wurden die beiden erstgenannten 1986 den Nobelpreis ausgezeichnet. Den Nobelpreis teilten sie sich mit Ernst Ruska, der für die Entwicklung des Elektronenmikroskops geehrt wurde. Seitdem bildet das STM eine Standardmethode zur Charakterisierung von Oberflächen. Bei ihm rastert eine geschärfte, im Idealfall atomar scharfe Spitze über eine Oberfläche. Die Steuerung der Rasterbewegung erfolgt dabei mit Piezokeramiken. Sie besitzen die Eigenschaft, sich beim Anlegen einer Spannung definiert und reversibel auf  $nm$  Skala deformieren zu lassen. Der Standardbetriebsmodus, der auch bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurde, ist der „constant current“, also „konstanter Strom“-Modus. Ein Regelkreis sorgt dafür, dass während der XY-Verschiebung zusätzlich die z-Position der Tunnelspitze mit Hilfe der Piezokeramik so nachgeregelt wird, dass der gemessene Tunnelstrom nahezu konstant gehalten werden kann (Abbildung 4).

---

<sup>4</sup> Das organische Molekül PTCDA bildet ebenfalls ein Studienobjekt in dieser Arbeit. Es wird in Kapitel 4.4 vorgestellt.



**Abbildung 4**

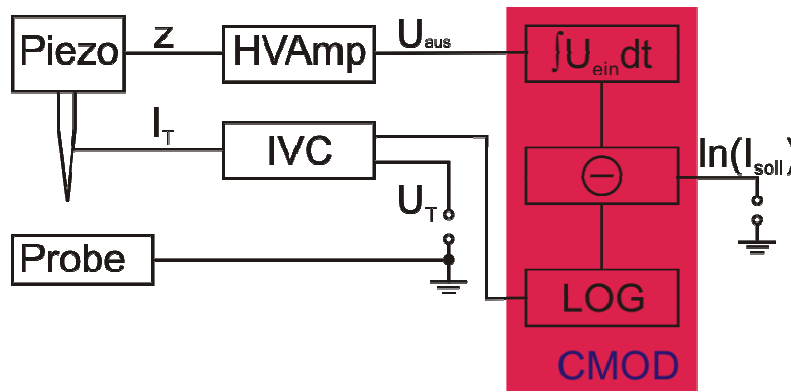
Schematische Skizze eines STM-Experiments. Eine atomar-scharfe Spitze rastert über eine metallische Oberfläche. Bei Regelung auf konstantem Tunnelstrom, gibt der aufgezeichnete z-Hub ( $z(x)$ ) Aufschluss über die Topographie der Oberfläche.

Der zweite, (selten genutzte) Modus hält die  $z$ -Position der Spitze während der  $XY$ -Rasterung fest und zeichnet die Variation des Tunnelstroms auf, was im Prinzip dieselben Informationen liefert. Jedoch ist eine hohe Stabilität der  $z$ -Position, aber auch eine extrem glatte Oberfläche notwendig, wenn man einen Kontakt der Spitze mit der Probe und damit eine Zerstörung der Spitze verhindern will.

Die Beschränkung auf leitende Proben und Spitzen wurde beim 1986 vorgestellten Rasterkraftmikroskop (AFM) [Bin86] aufgehoben. Bei diesem wird die Verbiegung eines Kantilevers vor einer Oberfläche als Messsignal detektiert. Somit sind auch Untersuchungen von isolierenden Materialien auf atomarer Skala möglich [Bin86].

### Der Regelkreis

Als kurze Einführung in die Rastertunnelmikroskopie sei hier kurz die Funktionsweise des Regelkreises erläutert. In unserem Fall wurde so geregelt, dass der Tunnelstrom konstant gehalten wurde. Die Spitze bewegt sich dann auf einer Fläche mit konstanter Zustandsdichte über die Oberfläche der Probe. Die aufgenommene Messgröße ist in diesem Fall die Änderung der  $z$ -Position der Spitze, die nötig ist, um den Tunnelstrom konstant zu halten. Eine Übersicht über den Regelkreis ist in Abbildung 5 zu sehen.



CMOD	Regelmodul
HVAmp	Hochspannungsverstärker
IVC	Proportionalverstärker
LOG	Logarithmierer
⊖	Differenzverstärker

**Abbildung 5**

Aufbau des Regelkreises eines STM-Experiments. Das Regelmodul, die zentrale Einheit jedes STMs, ist rot hinterlegt.

Das Tunnelstromsignal wird an der Spitze gemessen und mit einem Modul in ein Spannungssignal umgewandelt und verstärkt (IVC). Zur Minimierung parasitärer Kapazitäten findet die Verstärkung möglichst nahe am Experiment statt, wobei der tunnelstromführende Leiter möglichst dünn ist. Die Tunnelspannung kann entweder an die Spitze oder an die Probe angelegt werden. Das Vorzeichen der angelegten Spannung bestimmt dabei, ob die besetzten oder die unbesetzten Zustände der Probe abgetastet werden. Das verstärkte Signal wird nun logarithmiert, um ein Signal zu erhalten, das direkt proportional zum Abstand Spitze/Probe ist (vgl. Glg. 10). Dieses Signal wird mit einem Sollwert ( $\ln$  vom Sollstrom) verglichen und die Differenz von einem Differenzverstärker gemessen. Sie wird als Eingangssignal  $U_{ein}$  in einen Integrator gegeben. Dieser bestimmt sein Ausgangssignal  $U_{aus}$  als Integral des Eingangssignals über die Zeit:

$$U_{aus}(T) = \frac{1}{\tau} \int_0^T U_{ein}(t) dt .$$

Die Zeitkonstante  $\tau$  wird dabei von den benutzten Bauteilen bestimmt und kann während der Messung verändert werden. Dadurch hat man direkten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Regelung (CMOD). Der ermittelte Ausgangswert wird noch einmal verstärkt (HVAmp), um genügend Spannung zum Betrieb des Piezos zu haben und dann direkt auf den z-Anschluss des Piezos gegeben. Somit wurden bereits drei Module der genutzten, modular aufgebauten

Messelektronik des genutzten Nanoprobesystems vorgestellt: IVC, HVamp und CMOD. Mit diesen besitzen wir bereits alle nötigen Funktionen zum Betrieb eines STMs.

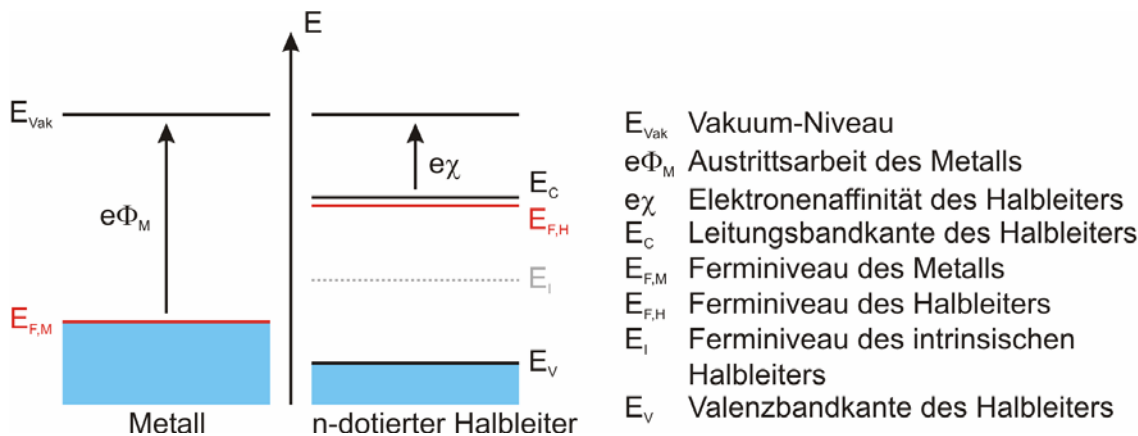
## **2.2 Grundlagen der Ballistischen Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM)**

Dieses Kapitel soll die nötigen theoretischen Grundlagen zum Verständnis der BEEM-Experimente darstellen.

### **2.2.1 Die Schottky-Diode**

Bringt man ein Metall mit einem Halbleiter in Kontakt, so erhält man ein Bauelement mit gleichrichtenden Eigenschaften. Ein Gleichrichter dieser Art wird auch als Schottky-Diode bezeichnet [Sch39, Bra74]. Alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen nutzten als Halbleiter n-dotierte Siliziumwafer. Als Metalle wurden sowohl Silber, als auch Wismut eingesetzt.

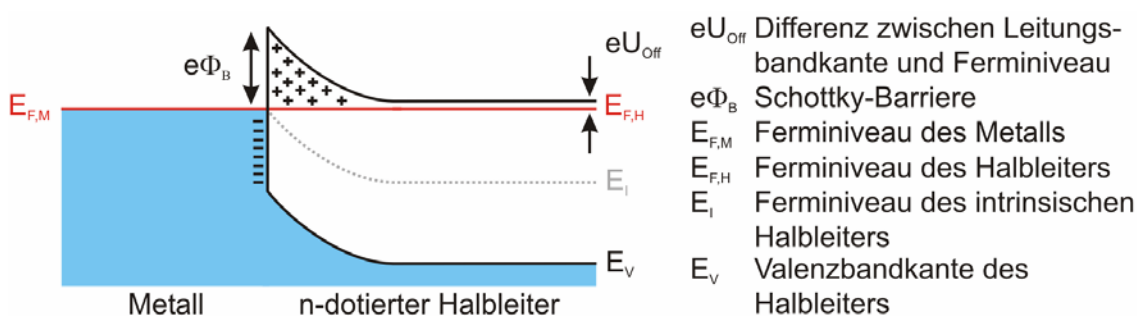
In Abbildung 6 sieht man die schematische Bandstruktur für den n-dotierten Halbleiter und das Metall, bevor beide in Kontakt gebracht werden. Das Leitungsband des Metalls ist bis zur Fermikante gefüllt. Damit Elektronen aus dem Metall ins Vakuum gelangen können, ist eine Überwindung der Vakuumbarriere nötig. Bei dem Halbleiter ist das Valenzband vollständig gefüllt. Zwischen Valenz- und Leitungsband existiert eine Bandlücke. Die Fermikante des Halbleiters liegt bei n-Dotierung knapp unterhalb des Leitungsbandes. Solange die Temperatur jedoch von  $0\text{ K}$  verschieden ist, befinden sich auch einige Elektronen im Leitungsband, da die Verteilung an der Fermikante der Fermifunktion gehorcht. Sie sorgt bei Temperaturen über  $0\text{ K}$  für einen nicht verschwindenden Anteil an Elektronen im Leitungsband.



**Abbildung 6**

Bänderschema von Halbleiter und Metall [Mat05], bevor sie miteinander in Kontakt gebracht wurden. Der Halbleiter ist in dem Fall n-dotiert, sein Fermi-niveau liegt knapp unterhalb der Leitungsbandkante [Zeg04].

Bringt man nun beide Materialien miteinander in Kontakt, so ändert sich die Bandstruktur derart, dass sich die Fermi-niveaus beider Materialien angleichen. Durch Diffusionsprozesse gelangen Leitungselektronen aus dem Leitungsband des Halbleiters über die Grenzfläche in das Metall. Als Resultat entsteht im Halbleiter eine positiv geladene Verarmungszone, deren elektrisches Feld dem Diffusionsprozess schlussendlich so lange entgegenwirkt, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Dabei ist zu beachten, dass es weiterhin eine Elektronenmigration zwischen den Materialien geben kann, jedoch nur derart, dass sich die Migration vom Halbleiter ins Metall und umgekehrt im Mittel immer zu Null addieren. Den resultierenden Fall der Bandstruktur des Metall-Halbleiter-Elements sieht man in Abbildung 7.



**Abbildung 7**

Bandschema der Schottky-Diode [Mat05]. Die Fermi-niveaus der Materialien haben sich angeglichen. An der Grenzfläche hat es eine Bandverbiegung im Halbleiter gegeben, so dass an der Grenzfläche eine Energiebarriere auftaucht; die Schottky-Barriere  $e\Phi_B$ .



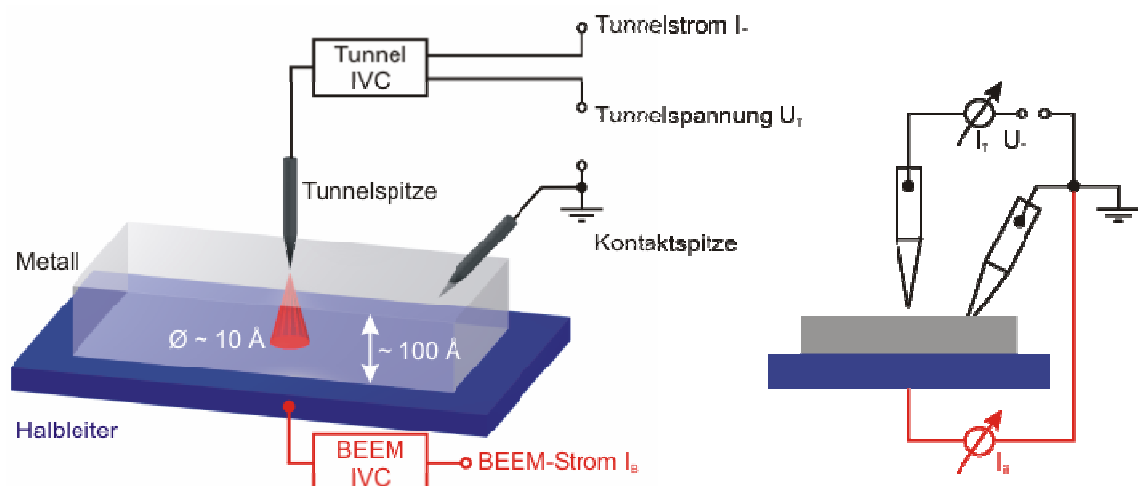
Beide Fermi-niveaus haben sich angeglichen. Das Leitungsband des Metalls ist bis zum Fermi-niveau gefüllt. Für den n-Halbleiter gilt, dass er sich bei großer Entfernung zur Grenzfläche wie ein gewöhnlicher n-dotierter Halbleiter verhalten muss, wobei sich das Fermi-niveau knapp unterhalb des Minimums des Leitungsbands befindet. Durch die Diffusion der Elektronen hat sich die Zahl der Majoritätsladungsträger in der Nähe der Grenzschicht im Halbleiter stark verringert, so dass man an der Grenzfläche einen Zustand ähnlich dem intrinsischen Fall vorliegen hat. Da ein solcher Zustand das Fermi-niveau in der Mitte zwischen Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum erfordert, ist eine Verbiegung der Bänder innerhalb der Verarmungszone, wie in der Abbildung zu sehen, nötig.

Schottky-Dioden werden unter anderem häufig als Detektoren von ballistischen Elektronen z.B. zur Detektion von Chemoströmen genutzt. [Nie06, Nie02]. Um bei einer solchen Messung Aussagen über zu Grunde liegende Prozesse machen zu können, ist die exakte Kenntnis der Eigenschaften der Schottky-Sensoren nötig.

## 2.2.2 Messprinzip

### Ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM)

Eine Methode, die oben beschriebene Schottky-Diode zu analysieren, ist die ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM), die von Kaiser und Bell bereits im Jahre 1988 eingeführt wurde [Kai88]. Dabei beruht BEEM auf der Rastertunnelmikroskopie und weist ebenfalls eine extrem hohe laterale Auflösung auf. Der schematische Aufbau eines solchen Experiments ist in Abbildung 8 gezeigt.



**Abbildung 8**

Schema eines BEEM-Experiments, (schwarz): regulärer STM-Stromkreis, (rot): Strom ballistisch transmittierter Elektronen.

---

Eine Spitze eines STMs dient als Emitter für heiße Elektronen, die in die Metallschicht einer Metall-Halbleiter-Schottkydiode injiziert werden. Ein Bruchteil der injizierten Elektronen kann ballistisch, d.h. ohne Verlust von Energie oder signifikante Streuung, den Metallfilm durchqueren und zum Interface gelangen. Da die freie Weglänge für Leitungselektronen in Metallen bei einer Energie um  $2\text{ eV}$  oberhalb der Fermienergie zwischen  $10\text{ nm}$  und  $100\text{ nm}$  liegt [Sea78], sollte die metallische Deckelektrode der Diode idealerweise nur einige  $\text{nm}$  dick sein. Bei Injektionsströmen von einigen hundert  $\text{pA}$  bis wenige  $\text{nA}$  erreichen ca.  $1\text{--}8\%$  der Elektronen den Halbleiter ballistisch und können zu einem Messsignal, im Weiteren als BEEM-Strom bezeichnet, beitragen. Elektronen, die ballistisch die Grenzfläche erreicht haben, können in den Halbleiter eindringen, falls ihre Energie die Schottkybarrierenhöhe übertrifft, und die  $k$ -Vektoren mit dem Bandschema des Halbleiters überlappen. Wenn man getrennte elektrische Anschlüsse für den Metallfilm und den Halbleiter hat, kann man den ballistischen Strom unabhängig von dem restlichen Tunnelstrom messen.

Wie im Schema zu erkennen ist, geschieht die Kontaktierung des Metallfilms bei den hier präsentierten Experimenten über die Spitze eines weiteren STMs, das auf dieselbe Probe zugreifen kann. Nachdem man die Kontaktspitze in Tunnelabstand gebracht hat, wird der Regelkreis deaktiviert und anschließend die Spitze mit einem Offset auf den Scanpiezo in den Metallfilm gedrückt. Damit der Kontakt sauber und „weich“ ist, ist das Spitzenmaterial für die Kontaktspitze Gold. Die zweite, d.h. die injizierende Tunnelspitze ist eine elektrochemisch geätzte Wolframspitze. Sie wird im „konstanten Strom“-Modus betrieben.

Der Gesamttunnelstrom wird über einen Strom-Spannungskonverter (IVC<sup>5</sup>) an der injizierenden Spitze gemessen, an den auch gleichzeitig die Injektionsspannung angelegt wird. Die Detektion des ballistischen Stroms erfolgt über einen weiteren empfindlicheren IVC, der mit der Rückseite des Halbleiters ohmsch verbunden ist. Dieser ballistische Strom (BEEM-Strom) ist ein Bruchteil des Gesamttunnelstroms (typischerweise ca.  $1\%$ ).

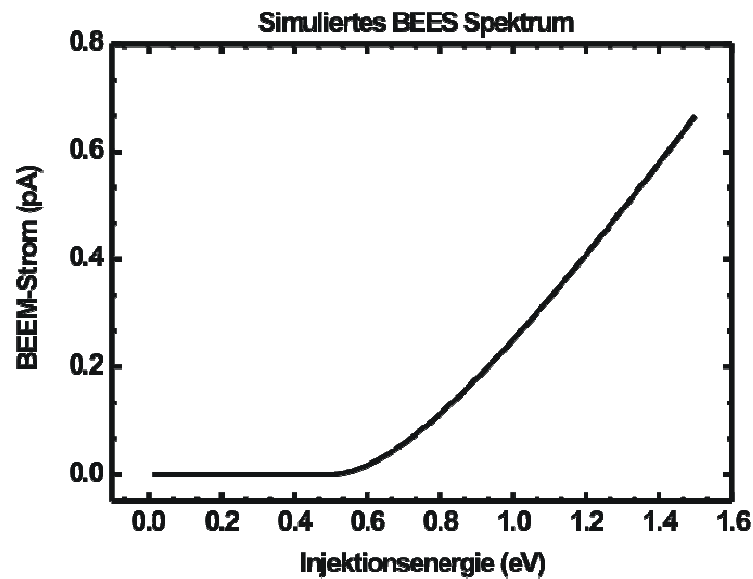
### **Ballistische Elektronen Emissions Spektroskopie (BEES)**

In einem weiteren Messmodus kann man Spektroskopie betreiben. Dazu hält man die  $XY$ -Position der injizierenden Tunnelspitze an einer Position über der Probe fest. Variiert man nun bei konstantem Tunnelstrom die Injektionsspannung und zeichnet den resultierenden BEEM-Strom in Abhängigkeit von dieser auf, so erhält man Spektren wie in Abbildung 9. Im Gegensatz zur Tunnelspektroskopie (STS) oder inelastischen Tunnelspektroskopie (IETS)

---

<sup>5</sup> Der Gain, also die Verstärkung des Tunnelstrom IVCs beträgt  $1\cdot 10^9$ , die Verstärkung des BEEM-IVCs  $1\cdot 10^{10}$ . Beide wurden von Detlef Utzat konstruiert.

[Sti98] kann man hier weiterhin die Regelung aktiv lassen, da nicht der Tunnelstrom die Messgröße ist, sondern der Anteil der ballistische Elektronen.



**Abbildung 9**

Simuliertes BEES Spektrum mit einer Schottkybarriere  $e\Phi_B = 0.5 \text{ eV}$  bei konstantem Injektionsstrom und konstanter Höhe.

Diese Spektren erhalten Informationen über die Schottkybarrierenhöhe und die Transmissionswahrscheinlichkeit durch die Diode. Durch Anpassen mit einer geeigneten Fitfunktion bekommt man aus dem Einsetzpunkt der Kurve die Barrierenhöhe und aus dem Vorfaktor die Transmission durch die Diode. Bei Variation der Schichtdicke würde man an die mittlere freie Weglänge von Elektronen im entsprechenden Metallfilm bestimmen können.

### 2.2.3.Theorien nach Bell-Kaiser und Prietsch-Ludeke

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit zwei etablierten, vereinfachten Konzepten zur theoretischen Beschreibung des BEEM-Stroms. Das ursprünglich von Bell und Kaiser vorgestellte Modell [Kai88, Bel88] und eine Erweiterung von Prietsch und Ludeke [Pri95]. Beide geben eine einfache analytische Funktion zur Beschreibung des BEEM-Stroms an.

Man beginnt jeweils mit dem Gesamtstrom und betrachtet anschließend den weiteren Weg, den die Elektronen bis in den Halbleiter zurücklegen. Dieser Weg lässt sich dabei in einzelne Stufen gliedern, wobei die Elektronen in jeder Stufe Energie verlieren können. Diese Energieverluste reduzieren die Intensität des anfänglichen Tunnelstroms; als Ergebnis bleibt

der BEEM-Strom übrig. Insgesamt teilt man den Verlauf in vier Stufen ( $I$ ,  $A$ ,  $T$  und  $S$ ) auf. Quantitativ erhält man aus der bereits eingeführten Gleichung Glg. 9 durch Erweitern.

$$j_{beem} = \int_0^{\infty} dE_z \int_0^{\infty} dE_{\parallel} I(E_{\parallel}, E_z) \cdot A(E_{\parallel}, E_z) \cdot T(E_z) \cdot S(E_{\parallel}, E_z)$$

**Glg. 11**

Es gilt dabei:

$$I(E_{\parallel}, E_z) = \frac{4\pi m_0 \cdot D(E_z)}{\hbar^3} \cdot [f(E_{\parallel} + E_z - eU_t) - f(E_{\parallel} + E_z)]$$

$I(E_{\parallel}, E_z)$ : Intergrand des injizierten Gesamtunnelstroms (1. Stufe)

$A(E_{\parallel}, E_z)$ : Faktor zur Beschreibung der Propagation durch den Metallfilm (2. Stufe)

$T(E_z)$ : Transmissionswahrscheinlichkeit an der Schottkybarriere (3. Stufe)

$S(E_{\parallel}, E_z)$ : Effekte in der Verarmungszone des Halbleiters (4. Stufe)

Der Anfangszustand wird durch den injizierten Gesamtunnelstrom dargestellt. Alle anderen Faktoren schwächen diesen und geben somit die Wahrscheinlichkeit an, dass das beteiligte Elektron die entsprechende Stufe durchschreitet. Das somit vorliegende Vier Stufen Modell wurde maßgeblich von Mario Prietsch [Pri95] eingeführt und soll im Folgenden erläutert werden. Einen weitaus detaillierteren Abriss über die aktuelle Theorie zu BEEM findet sich in einem hervorragenden Report aus der Arbeitsgruppe von F. Flores [And01].

Die beiden etablierten Theorien für die Lösung obiger Gleichung geben jeweils Näherungsbeachtungen für die einzelnen Faktoren im BEEM-Integral an, um eine analytische Lösung zu ermöglichen.

## **Vier-Stufen-Modell zum BEEM-Strom**

### **$I(E_{\parallel}, E_z)$ :**

Die erste Stufe beschreibt den Injektionsprozess, also den Tunnelübergang von Elektronen von der Spitze des STMs in die Oberfläche der Probe und wurde bereits in Kapitel 2.1 besprochen. Anzumerken bleibt hier, dass eine Variation der Tunnelspannung nicht nur den BEEM-Strom ändert, sondern auch eine Änderung des injizierenden Tunnelstroms mit sich zieht. Die hier gemachten Überlegungen gelten also streng genommen nur für einen Zustand, bei dem der Abstand zwischen Probe und Spitze konstant gehalten wird.

### $A(E_{\parallel}, E_z)$ :

Die zweite Stufe beschreibt die Propagation der Elektronen durch den Metallfilm. Da die freie Weglänge in einem typischen BEEM Experiment größer ist als die Dicke des jeweiligen Metallfilms, kann man in guter Näherung von einem ballistischen Transport der Elektronen im Metallfilm ausgehen. Diese Annahme hat auch den Namen der Methode BEEM motiviert. Man geht davon aus, dass Energie und Verteilung der  $k_{\parallel}$ -Vektoren der Elektronen beim Injektionsprozess, dem Tunnelvorgang, festgelegt werden. Stöße mit Phononen und Anregung von Sekundärelektronen können vernachlässigt werden, da einerseits bei geringen Temperaturen von  $150\text{ K}$  gearbeitet wird. Andererseits reicht die Energie der injizierten Elektronen nicht aus, um Sekundärelektronen anzuregen, die dann die Schottky-Barriere überqueren können. Stöße an Defekten spielen ebenfalls erst bei Schichtdicken von mehr als  $10\text{ nm}$  eine Rolle [Ven96, Man97, Reu99], so dass für die vorliegenden Experimente nur noch elastische Elektron-Elektron Stöße dominierend sind.

Sobald man in Bereiche kommt, bei denen eine Abschwächung durch Streuprozesse wichtig wird, lässt sich der Formalismus recht einfach durch die Einführung einer Abschwächungskonstante erweitern. Man erhält wie üblich ein exponentielles Abschwächungsverhalten der Form:

$$A(E_{\parallel}, E_z) \propto e^{-\frac{l}{\lambda}},$$

wobei  $l$  die Dicke des Films und  $\lambda$  die freie Weglänge angibt. Hierbei sind zwei Bereiche von Interesse: Im Intervall  $\lambda \gg l$  befinden wir uns im Bereich des ballistischen Transport, während für  $\lambda \ll l$  der Strom hauptsächlich durch den exponentiellen Abfall bestimmt wird. Die Beschreibung des Bereichs zwischen diesen beiden Grenzfällen erfordert komplexere Überlegungen.

Im Allgemeinen ist  $\lambda$  zusätzlich energieabhängig [Sea78], wird hier aber als nahezu konstant angenommen, da wir uns nur  $1 - 2\text{ eV}$  über der Fermienergie befinden. Die Abschwächungskonstante filtert alle Elektronen heraus, die an einem Streuprozess beteiligt waren. Bei genügender Anfangsenergie können die Elektronen auch nach einer inelastischen Streuung noch genug Energie besitzen, um die Schottky-Barriere zu überwinden. Eine frühe, häufig zitierte Arbeit [Qui62], geht bei einem Energieverlust von  $66\%$  pro Streuung aus. Kurz darauf erschien eine Veröffentlichung [Ric65], die einen Verlust von  $50\%$  pro Streuung berechnete.

Das bedeutet, dass die Elektronen, die weniger Anfangsenergie als die doppelte Schottkybarrierenhöhe besitzen, nach einem Stoß nicht mehr zum BEEM-Strom beitragen können. Da

---

die Anfangsenergie durch die angelegte Tunnelspannung determiniert ist, muss man für die gerechtfertigte Anwendung des Vier-Stufen-Modell folgende Forderung an die Injektionsenergie  $eU_T$  stellen:

$$eU_T \leq 2e\phi_B.$$

### **T( $E_z$ )**

Die Transmission der Elektronen am Interface lässt sich am einfachsten als eine energieunabhängige Konstante beschreiben, die lediglich den Vorfaktor des qualitativen Modells betrifft. Eine Verfeinerung ist eine quantenmechanische Stufe, die die Transmission am Interface beschreibt, wie sie Prietsch [Pri95] vorgeschlagen hat.

### **S( $E_{||}$ , $E_z$ )**

Die letzte Stufe des Vier-Stufen-Modells beschreibt die Vorgänge im Halbleiter, welche stark von der Energie der Elektronen abhängig sind und nach Relevanz geordnet werden können. Im ballistischen Modell betrachtet man einen Energiebereich nahe der Schottky-Barriere, daher können hochenergetische Prozesse wie die Stoßionisation vernachlässigt werden [Lud93]. Als relevanter Prozess bleibt die Rückstreuung der Elektronen im Halbleiter durch Wechselwirkung mit Phononen. Die Rückstreuung lässt sich einfach durch einen Abschwächungskoeffizienten beschreiben, der die Rückinjektion von Elektronen in den Metallfilm berücksichtigt. Der Abschwächungskoeffizienten korrigiert den Transmissionskoeffizienten am Interface. Solch ein Faktor  $S(E_{||}, E_z)$  wurde zuerst von Lee und Schowalter [Lee91] vorgeschlagen.

Qualitativ lässt sich der Vorgang folgendermaßen beschreiben: Sobald die Elektronen die Schottky-Barriere überwunden haben, befinden sie sich in der Verarmungszone des Halbleiters. Dort können sie mit akustischen und optischen Phononen des Si wechselwirken und werden weiter durch das elektrische Feld in der Verarmungszone beschleunigt. Während ein Teil der Elektronen die Verarmungszone ohne Stöße verlässt und zum BEEM-Strom beiträgt, können gestreute Elektronen in das Metall rückinjiziert werden und tragen folglich nicht mehr zum BEEM-Strom bei. Eine Montecarlosimulation zur quantitativen Beschreibung der Rückstreuung ist in einer im Rahmen des Projekts betreuten Diplomarbeit entstanden [Mat05]. Zusammenfassend beschreibt  $S(E_{||}, E_z)$  die inverse Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron aus dem Halbleiter in das Metall zurückgestreut wird. Bei einem Wert von eins gibt es folglich keine Rückstreuung.

Die beiden etablierten Modelle können auf diese vier Stufen zur Beschreibung des BEEM-Stroms übertragen werden. Es variieren lediglich die Annahmen für die verschiedenen Stufen.

### Bell und Kaiser Modell zum BEEM Strom

Die erste Beschreibung des BEEM-Stroms stammt von den Entwicklern des BEEM-Experiments und wird als Bell-Kaiser Modell (BK-Modell) oder auch Phaseraummodell bezeichnet [Kai88, Bel88]. Zwar beruht das BK-Modell nicht auf dem Vier-Stufen-Modell, zum Vergleich lohnt es sich aber, es dahin zu überführen (ähnlich wie in [And01] geschehen). Im Gegensatz zur Arbeit von Prietsch und Ludeke [Pri95] wird der Fall eines Experiments bei konstantem Tunnelstrom beschrieben. Das entspricht auch den experimentellen Gegebenheiten der noch zu präsentierenden Messwerte, wird in vielen anderen Veröffentlichungen aber vernachlässigt.

Transportiert auf die vier Stufen erhält man aus dem BK-Modell folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned} D(E_z) &= D \\ A(E_{\parallel}, E_z) &= 1 \\ T(E_z) &= \Theta(E_z - (E_F - e\phi_B)) \\ S(E_{\parallel}, E_z) &= 1 \end{aligned}$$

mit  $\Theta(x)$ : Heavisidefunktion.

Das Einsetzen der Koeffizienten in die BEEM-Strom-Gleichung (Glg. 11) ergibt:

$$j_{beem} = \frac{4\pi m_0}{h^3} D \int_0^{\infty} dE_z \cdot \Theta(E_z - (E_F + e\phi_B)) \cdot \int_0^{\infty} dE_{\parallel} [f(E_{\parallel} + E_z - eU_T) - f(E_{\parallel} + E_z)]$$

**Glg. 12**

Für die Differenz der Fermifunktionen bei einer Temperatur von  $0\text{ K}$  erhält man:

$$\begin{aligned} f(E_{\parallel} + E_z - eU_T) - f(E_{\parallel} + E_z) &= \begin{cases} 0 \\ f(E_{\parallel} + E_z - eU_T) \\ f(E_{\parallel} + E_z - eU_T) - f(E_{\parallel} + E_z) \end{cases} \\ \text{für } \begin{cases} E_z > E_F + eU_T \\ E_F \leq E_z < E_F + eU_T \\ E_z \leq E_F \end{cases} \end{aligned}$$

Die Integration ergibt:

$$\int_0^{\infty} dE_{\parallel} [f(E_{\parallel} + E_z - eU_T) - f(E_{\parallel} + E_z)] = \begin{cases} 0 \\ E_F - E_z + eU_T \\ eU_T \end{cases} \text{ für } \begin{cases} E_z > E_F + eU_T \\ E_F \leq E_z < E_F + eU_T \\ E_z \leq E_F \end{cases}$$

Das Einsetzen in Glg. 12 und Auswerten der Heavisidefunktion liefern:

$$j_{beem} = \frac{4\pi m_0}{h^3} D \int_{E_F + e\phi_B}^{E_F + eU_T} dE_z (E_F - E_z + eU_T).$$

**Glg. 13**

Dieses Integral lässt sich einfach auswerten und man erhält als Ergebnis für den BEEM-Strom das quadratische BK-Potenzgesetz:

Bell-Kaiser-Formel für den BEEM-Strom:  $j_{beem} \propto (U_T - \phi_B)^2$ .

Obwohl bei dieser Darstellung im Gegensatz zum originalen BK-Paper mit konstanter Höhe und nicht mit konstantem Strom gearbeitet wurde, erhält man als Resultat die gleiche Abhängigkeit. Bei BEEM befindet man sich zumeist im Energiebereich knapp über der Barriere. Für diesen Fall kann der Gesamtunnelstrom trotz konstantem Abstand als nahezu konstant angenommen werden, da man die Injektionsenergie nur wenig ändert.

### **Prietsch und Ludeke Modell zum BEEM-Strom**

Bei dem von Prietsch und Ludeke [Pri95] vorgestellten Modell (PL-Modell) werden die gleichen Parameter beschrieben wie beim BK-Modell. Der signifikante Unterschied besteht hauptsächlich in der Beschreibung des Transmissionskoeffizienten  $T(E_z)$ , für den hier der Ansatz einer quantenmechanischen Potentialstufe gemacht wird. Es erscheint im Vergleich zur scheinbar unphysikalischen, einfachen Heavisidefunktion beim BK-Modell eine sinnvolle Erweiterung. Man kann dann für den Transmissionskoeffizienten schreiben [Nol04]:

$$T(E_z) = 4 \cdot \Theta(E_z - (E_F + e\phi_B)) \cdot \frac{k_{H,z} \cdot k_{M,z}}{(k_{H,z} + k_{M,z})^2}.$$

**Glg. 14**

Hierbei ist  $\Theta$  wieder die Heavisidefunktion und  $k$  der Wellenvektor der Elektronen. Die Indizes  $H$  und  $M$  markieren Elektronen im Halbleiter ( $H$ ) oder im Metall ( $M$ ). Das PL-Modell beschränkt sich nun auf Elektronen, deren Energie nahe an der Schottky-Barriere liegt, so dass angenommen werden kann:  $E_z \approx E_F + e\phi_B$ . Nahe der Grenzfläche ist die kinetische Energie des transmittierten Elektrons fast vollständig in potentielle Energie umgewandelt worden. Folglich ist der Impuls der Elektronen im Metall sehr viel größer als im Halbleiter ( $k_{M,z} \gg k_{H,z}$ ) und man kann für den Transmissionskoeffizienten



$$T(E_z) \approx 4 \cdot \Theta(E_z - (E_F + e\phi_B)) \cdot \frac{k_{H,z}}{k_{M,z}} \\ = 4 \cdot \Theta(E_z - (E_F + e\phi_B)) \cdot \frac{\sqrt{E_z - E_F - e\phi_B}}{\sqrt{E_z - E_F}} \quad \text{abschätzen.}$$

**Glg. 15**

Die Energie der Elektronen an der Grenzschicht liegt nahe der Schottky-Barriere, daher muss die Impulskomponente parallel zur Grenzfläche nahezu verschwinden, damit der Impuls senkrecht zur Grenzfläche ausreicht, um die Barriere zu überwinden. Man kann man den Nenner also zu:  $\sqrt{\frac{2m_0 e\phi_B}{\hbar^2}}$  vereinfachen und erhält für den Transmissionskoeffizienten:

$$T(E_z) \approx 4 \cdot \Theta(E_z - (E_F + e\phi_B)) \cdot \frac{k_{H,z}}{k_{M,z}} \\ = 4 \cdot \Theta(E_z - (E_F + e\phi_B)) \cdot \frac{\sqrt{E_z - E_F - e\phi_B}}{\sqrt{e\phi_B}}.$$

**Glg. 16**

Folglich muss man, wie beim BK-Modell, die gewonnenen Koeffizienten in das BEEM-Integral einsetzen.

Da die Auswertung der Differenz der Fermifunktion ja schon erfolgt ist, erhält man direkt:

$$j_{beem} \propto \int_{E_F + e\phi_B}^{E_F + eU_T} dE_z (E_F - E_z + eU_T) \sqrt{E_z - E_F - e\phi_B}.$$

**Glg. 17**

Ebenso wie beim BK-Modell kann man eine analytische Lösung finden.

Das LP-Modell zur Beschreibung des BEEM-Stroms lautet:  $j_{beem} \propto (U_T - \phi_B)^{5/2}.$

**Glg. 18**

Abschließend bleibt zu sagen, dass sowohl das BK-, als auch das LP-Modell recht ähnlich den BEEM-Strom beschreiben. Angefittete BEES-Spektren mit beiden Formeln ergeben bei nahe die gleichen Werte für die Schottky-Barrieren, wobei die Werte für das PL-Modell immer etwas niedriger liegen. Dies ist ein Resultat aus der thermischen Verbreiterung bei der Beschreibung der quantenmechanischen Stufe an der Transmission über die Grenzfläche. Die

---

Unterschiede bei der Barrierenbestimmung liegen bei ca.  $0.04 - 0.08 \text{ eV}$ . Für das System eines  $4 \text{ nm}$  dicken Au-Films auf Si(111) konnte eine Differenz der Barrierenwerte bei den verschiedenen Potenzgesetzten von  $0.03 \text{ eV}$  bestimmt werden [Cub94]. Die Güte der Fits scheint beim BK-Modell besser zu sein. Jedoch wird dort die Transmission als konstant angenommen.

Ein großer Nachteil beider Modelle ist die vollständige Vernachlässigung der Bandstruktur des Metalls. Streng genommen kann das ballistische Modell nur für Systeme angewendet werden, bei denen die Metallfilme keine kristalline Ordnung besitzen. Da wir es jedoch in den meisten Experimenten, wie auch bei den noch vorzustellenden, mit hochkristallinen Metallfilmen zu tun haben, muss eine mögliche Wechselwirkung der Elektronen mit den periodischen Kristallgittern in Betracht gezogen werden. So zeigen viele Metalle Bandlücken für bestimmte Regionen im  $k$ -Raum, was einen Elektronentransport in diese Richtung verbietet. Dazu gehören unter anderem die untersuchten Metalle Gold (Au), Silber (Ag) oder Palladium (Pd), die in (111)-Richtung eine ebensolche Bandlücke aufweisen.

### **Weitere BEEM-Theorien**

Eine weitergehende BEEM-Theorie wird in der Arbeit von De Andres vorgestellt [And01]. Dort wird unter anderem die Bandstruktur des Metallfilms miteinbezogen und zwar auf Basis eines Green-Funktionen-Ansatzes mit Hilfe des Keldysh-Formalismus [Kel65]. Zur Beschreibung des BEEM-Vorgangs wird der Gesamthamiltonian des Systems in drei einzelne Hamiltonians aufgeteilt: den der Spitze, den des Metallfilms und den ihrer Wechselwirkung. Sind die ersten beiden Lösungen bekannt, bleibt die Aufgabe, das Gesamtsystem zu lösen. Prinzipiell wird also wieder mit einem Etappenmodell gearbeitet, wobei die einzelnen Abschnitte mit höherem Aufwand beschrieben werden, als bei den rein auf einem freien Elektronengas basierenden Modellen.

Im Weiteren sollen solche Effekte, die die Bandstruktur des Metallfilmes oder des Halbleiters betreffen ausschließlich qualitativ betrachtet werden, da die vorgestellten simplen Theorien den BEEM-Strom ausreichend gut beschreiben. Die Vorteile der beiden BK- und LP-Modelle werden unter Rücksichtnahme auf die experimentellen Begebenheiten miteinander verschmolzen werden.

#### **2.2.3.1. Erweiterung der Bell-Kaiser- und Prietsch-Ludeke-Modelle**

Ein großes Problem der BK- und PL-Modelle ist, dass einzelne Stufen des Vier-Stufen-Modells recht genau ausgewertet werden, wohingegen andere vernachlässigt werden, ohne

eine genaue Gewichtung der einzelnen Vereinfachungen zu rechtfertigen. Im Folgenden werden daher einige Vereinfachungen der beiden Theorien aufgehoben, um ein konsistentes, kompletteres Modell zu erhalten. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die beiden Faktoren zur Transmission  $T(E_z)$  über die Barriere und die Rückstreuung im Halbleiter  $S(E_{||}, E_z)$  gelegt. Im BK-Modell bleibt für beide zusammengefasst eine unphysikalisch erscheinende Heavisidefunktion übrig, wohingegen das LP-Modell mit einer quantenmechanischen Stufe rechnet.

Eine detaillierte Rechnung zur Transmission und Rückstreuung findet man in [Mat05]<sup>6</sup>. Die Rechnungen soll hier nur grob skizziert werden.

Nachdem die Elektronen die Schottky-Barriere überwunden haben befinden sie sich in der Verarmungszone des Halbleiters.  $S(E_{||}, E_z)$  beschreibt nun die Vorgänge in der Verarmungszone für ein Si(100) Substrat. Eine Auswertung für Si(111) findet sich in der Veröffentlichung von de Andres [And01]. Im Gegensatz zum LP-Modell wird in [Mat05] bei der Berechnung der Transmissionskoeffizienten die Energie nicht auf einen Energiebereich in der Nähe der Schottky-Barriere beschränkt. Zusätzlich wird für die Verarmungszone ein parabelförmiger Potentialverlauf angenommen.

### Rückstreuung

Als erstes soll nun die Rückstreurrate für Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie bestimmt werden. Zusätzliche freie Parameter sind der Injektionswinkel, die Höhe der Schottky-Barriere, die Dotierung des Halbleiters und die Temperatur, die wie folgt gewählt wurden:

Injektionswinkel:	$0^\circ$ bis $60^\circ$ ;	( $0^\circ$ )
Barrierrhöhe:	$0.4 \text{ eV}$ bis $0.7 \text{ eV}$ ;	( $0.6 \text{ eV}$ )
Dotierung:	$2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ;	( $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )
Temperatur:	$130 \text{ K}$ bis $160 \text{ K}$ ;	( $150 \text{ K}$ ).

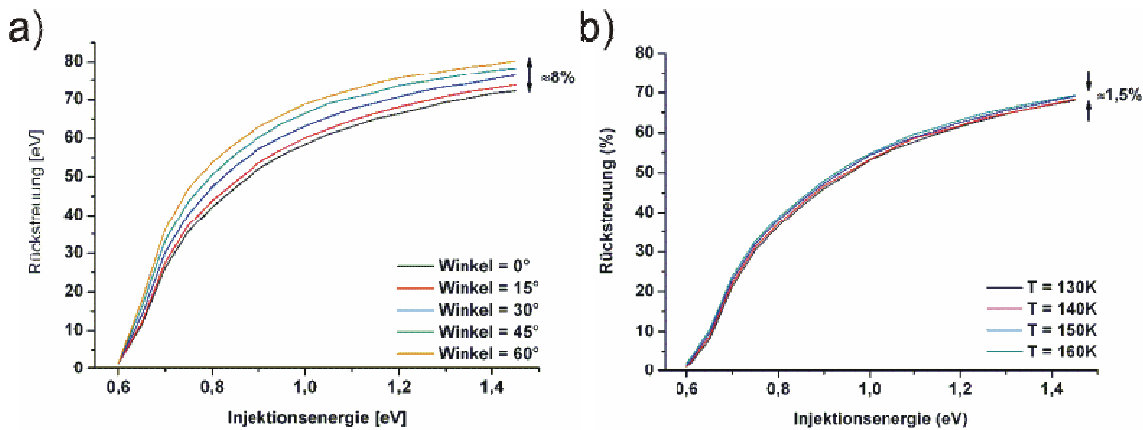
Der jeweils letzte Wert gibt dabei den Standardwert an, der eingesetzt wurde, während ein anderer Parameter variiert wurde. Das Ergebnis für die Variation des Injektionswinkels (Abbildung 10b) ist, dass für größere Winkel auch die Streuwahrscheinlichkeit zunimmt. Eine Erklärung ist, dass bei konstanter Gesamtenergie die Energie für die Bewegung in z-Richtung,

---

<sup>6</sup> Die Diplomarbeit ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden. Die daraus entnommenen Graphen weisen als Dezimaltrennzeichen ein Komma auf.

bedingt durch die Winkelvariation, abnimmt und somit das Elektron weniger Anfangsenergie zur Durchquerung der Verarmungszone besitzt.

Auch bei steigenden Temperaturen steigt die Rate der Rückstreuung (Abbildung 10b), was auf eine insgesamt höhere Streurrate zurückzuführen ist.

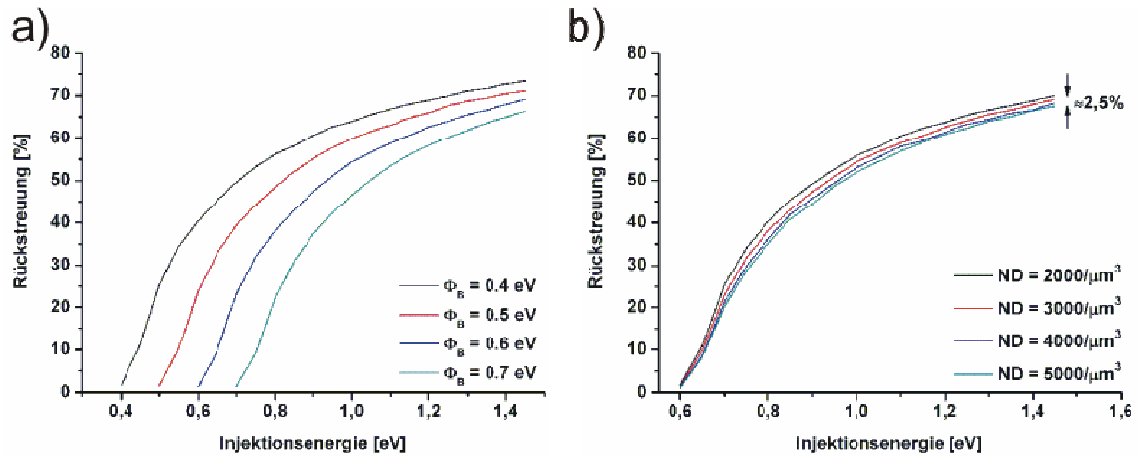


**Abbildung 10**

a) Rückstreurrate in Abhängigkeit vom Injektionswinkel. Aus größeren Injektionswinkeln resultieren größere Rückstreuraten. Die Varianz beträgt ca. 8 %. b) Auch für höhere Temperaturen steigt die Rückstreurrate, jedoch beträgt die Abweichung hier nur ca. 1,5 %.[Mat05]

Im Gegensatz dazu fällt die Rückstreuwahrscheinlichkeit für eine steigende Donatorkonzentration (Abbildung 11a). Dies lässt sich dadurch erklären, dass gleichzeitig das elektrische Feld größer wird und damit auch die Beschleunigung in Richtung des Halbleiters steigt. Als Folge nimmt dabei die Dicke der Verarmungszone ab.

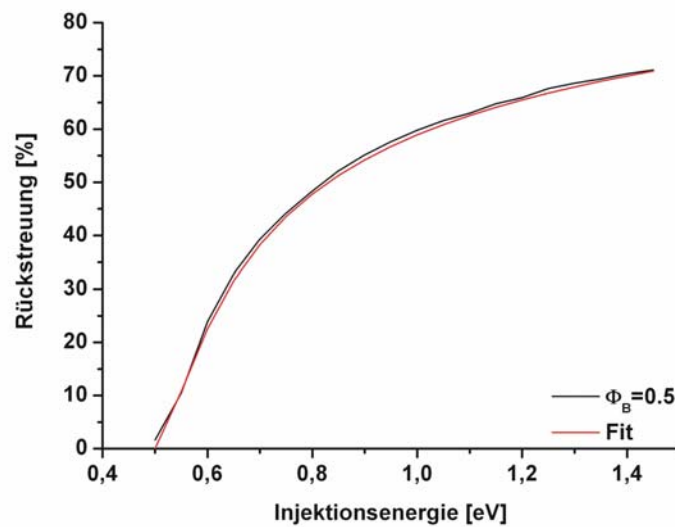
Erwartungsgemäß erhält man bei Erhöhung der Barrierenhöhe versetzte Kurven für die Transmission (Abbildung 11b).



**Abbildung 11**

- a) Bei Änderung der Barrierenhöhe reproduzieren sich Kurven für die Rückstreuung, jedoch leicht verschoben.  
 b) Das Verhalten der Rückstreuung bei Änderung der Donatorkonzentration ist invers. [Mat05]

Um die ermittelten Erweiterungen in die das BEEM-Integral einarbeiten zu können, muss man sich eine Funktion beschaffen, die das Rückstreuverhalten beschreibt.



**Abbildung 12**

Aus einem Fit an eine repräsentative Kurve für die Rückstreuung gewinnt man eine Funktion zum Einsetzen in das BEEM-Integral. [Mat05]

Aus der Kurve für den Verlauf der Rückstreuung (Abbildung 12) lässt sich folgende Funktion gewinnen:

$$1 - S(E_{\parallel}, E_z) \approx 82.35 \cdot \frac{(E - e\phi_B)^2}{(E - e\phi_B + 0.075)^{1.9}}$$

$E = E_{\parallel} + E_z$  : Gesamtenergie [Mat05].  
 $[S]$  : %

### Glg. 19

Dabei ist der Standardparametersatz eingesetzt worden:

(Injektionswinkel:  $0^\circ$   
 Barrierenhöhe:  $0.5 \text{ eV}$   
 Dotierung:  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$   
 Temperatur:  $150 \text{ K}$ ).

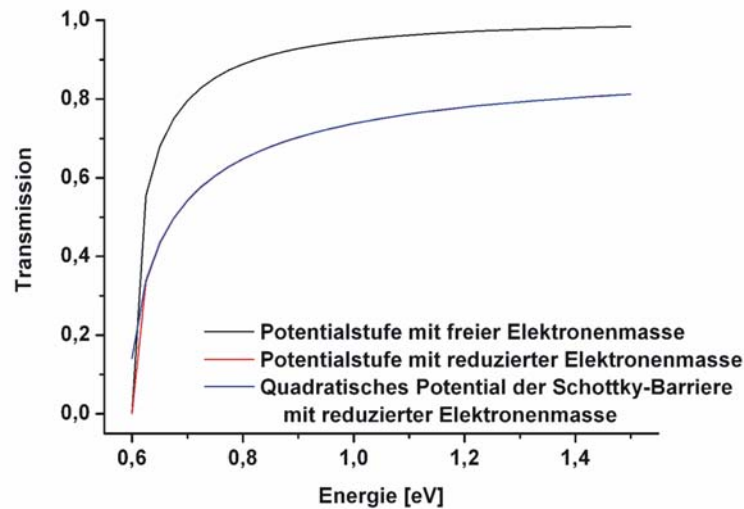
Die leichten Variationen von 1.8 % für die Temperatur und 2.5 % für die Donatorkonzentration rechtfertigen eine Vernachlässigung der winkel-, temperatur und donatorkonzentrationsabhängigen Effekte. Allerdings sollte beachtet werden, dass bei der Winkelvariation Abweichungen von ca. 8 % aufgetreten sind, deren Vernachlässigung gut begründet sein sollte. Ein Argument könnte sein, dass, wie in der Arbeit von de Andres [And01] angedeutet, andere Faktoren einen weitaus größeren Beitrag zur Änderung des BEEM-Stroms haben, so dass eine Vernachlässigung dennoch zu rechtfertigen ist. Insgesamt geht aus den Betrachtungen hervor, dass die Rückstreuung ein beachtenswerter Effekt ist.

## Transmission

Auch die Transmission kann abweichend vom BK- und LP-Modell genauer beschrieben werden. Dazu wurde die quantenmechanische Stufe an der Grenzfläche (LP) durch ein quadratisch abfallendes Potential in der Verarmungszone ersetzt. Es blieb also, die Schrödingergleichung in den Bereichen Metall, Verarmungszone und weit im Halbleiter zu lösen. Eine Lösung zu diesem Problem findet sich in der Arbeit von Conley [Con66]. Als Ergebnis erhält man eine Gleichung ähnlich zur Transmission in der Optik der Form  $T = 1 - R$ , wobei  $R$  die Reflexion an der Grenzschicht beschreibt. Eine detaillierte Darstellung findet man bei [Mat05].

In Abbildung 13 ist numerische Auswertung der Transmission für eine Barriere von  $0.6 \text{ eV}$ , eine Donatorkonzentration von  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und einer Temperatur von  $140 \text{ K}$  zeigt (blaue Kurve) zu sehen. Zusätzlich sind die Transmissionen für eine quantenmechanische, eindimensionale Stufe dargestellt; einmal mit der Annahme der freien Elektronenmasse für Metall und Halbleiter (schwarz) und des weiteren zwar ebenfalls eine Potentialstufe, aber mit einer reduzierten Elektronenmasse im Halbleiter (rote Kurve). Dabei zeigt letztere eine gute Überein-

stimmung mit der neu bestimmten Kurve. Eine Ursache könnte die Größe der Verarmungszone von  $570\text{ nm}$  sein. Sie besitzt im Vergleich zu atomaren Längeneinheiten eine scheinbar unendliche Ausdehnung, so dass in guter Näherung tatsächlich von einer Stufenfunktion ausgegangen werden kann.

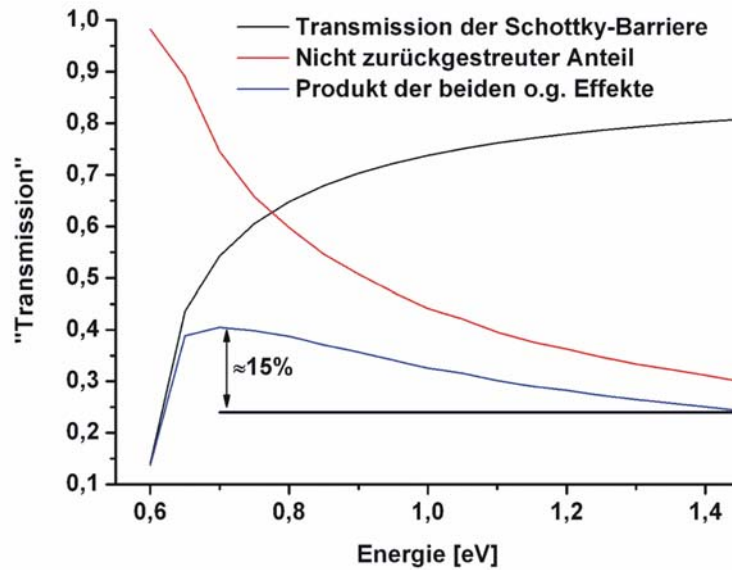


**Abbildung 13**

Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation für die Transmission über die Grenzfläche. [Mat05]

### Kombination der Effekte

Abbildung 14 zeigt was passiert, wenn sowohl die Transmission, als auch die Rückstreuung, wie zuvor dargestellt, kombiniert werden. Dazu sind die Raten der nicht zurückgestreuten Elektronen und die Transmission miteinander multipliziert.



**Abbildung 14**

Unter Berücksichtigung der Transmission (schwarz) und Rückstreuung (rot) erhält man als Produkt der beiden Effekte einen stufenförmigen Verlauf (blau). [Mat05]

Da beide Effekte gegenläufig sind, erhält man einen Verlauf der in nullter Näherung tatsächlich als Heavisidefunktion beschrieben werden kann. Dies ist ein Indiz dafür, dass das LP-Modell zwar das BK-Modell durch die Einführung einer quantenmechanischen Potentialstufe verfeinert, gleichzeitig durch Vernachlässigung der Rückstreuung einen entscheidenden Effekt vergisst. Beide Effekte zusammen ergeben einen Zustand, der wie im BK-Modell am einfachsten mit einer Heavisidefunktion beschrieben werden kann. Man kann an dieser Stelle bereits festhalten, dass die BK-Theorie die experimentellen Begebenheiten bereits trotz der starken Vereinfachungen gut erfasst hat. Auch Lee und Schowalter [Lee91] führten bereits Betrachtungen zur Rückstreuung durch, wobei sie die hier gemachten Überlegungen bestätigen. Sie erhielten:  $T(E_z) \cdot S(E_{||}, E_z) \approx 0.2$ .

### Einsetzen ins Vier-Stufen-Modell

Nachdem nun sowohl die Rückstreuung und als auch die Transmission bestimmt wurde, können beide Effekte in das BEEM-Integral eingesetzt werden. Im Gegensatz zu Simmons [Sim63] wird die Transmission  $D$  an der Tunnelbarriere als konstant angenommen, womit zur Berechnung des Integrals für den Tunnelstrom wieder die Auswertung der Fermifunktionen zu erledigen bleibt.



Da das Ergebnis bereits bekannt ist, erhält man:

$$\begin{aligned}
 j_T &= \frac{4\pi m_0}{h^3} D \int_0^\infty dE_z \int_0^\infty dE_\parallel \left[ f(E_\parallel + E_z - eU_T) - f(E_\parallel + E_z) \right] \\
 &= \frac{4\pi m_0}{h^3} D \left[ \int_{E_F}^{E_F + eU_T} dE_z (E_F - E_z + eU_T) + \int_0^\infty dE_z eU_T \right] \\
 &= \frac{4\pi m_0}{h^3} D \left[ E_F \cdot eU_T + \frac{1}{2} (eU_T)^2 \right]
 \end{aligned}$$

**Glg. 20**

Der Term zweiter Ordnung kann vernachlässigt werden, da nur ein Bereich nahe der Fermienergie betrachtet wird und somit die Tunnelspannung im Vergleich zur Fermienergie klein ist. Nun wird die Fermienergie von Silber  $E_F = 5.48 \text{ eV}$  [Kit91] eingesetzt. Der Vorfaktor wird durch die bekannte Relation zwischen Tunnelstrom und Tunnelspannung ersetzt. Dann muss auf beiden Seiten der Gleichung mit der Querschnittsfläche, die den Tunnelstrom beschreibt, multipliziert werden. Man erhält folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 I_B &= \frac{I_B}{E_F \cdot eU_T} \int_0^\infty dE_z \int_0^\infty dE_\parallel \left[ f(E_\parallel + E_z - eU_T) - f(E_\parallel + E_z) \right] \\
 &\quad \cdot A(E_\parallel, E_z) \cdot T(E_z) \cdot S(E_\parallel, E_z)
 \end{aligned}$$

**Glg. 21**

Auswerten der Fermifunktionen und Berücksichtigung der Bedingung  $E_z \geq E_F + e\phi_B$  ergibt:

$$I_B = \frac{I_T}{E_F \cdot eU_T} \int_{E_F}^{E_F + eU_T} dE_z \int_0^{E_F + eU_T - E_z} dE_\parallel \cdot A(E_\parallel, E_z) \cdot T(E_z) \cdot S(E_\parallel, E_z)$$

**Glg. 22**

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass für das Produkt aus Transmission und Rückstreuung guten Gewissens eine Heavisidefunktion angenommen werden kann. Folglich kann man weiterhin mit den etablierten Bell-Kaiser-Koeffizienten arbeiten, wobei nachgewiesen werden konnte, dass die Stufenfunktion physikalisch motiviert ist. Als Ergebnis erhält man entsprechend wieder die BK-Formel, inklusive der Normierung mit der Tunnelspannung.

Dies lässt sich zusätzlich durch die experimentellen Rahmenbedingungen motivieren. Aufgrund der Proportionalität zwischen Tunnelstrom und BEEM-Strom müssen die Spektren bei Regelung auf konstanten Tunnelstrom mit dem Tunnelstrom normiert werden. Der Tunnel-

strom ist direkt proportional zur angelegten Tunnelspannung, wodurch die Normierung mit der Tunnelspannung genügt.

Der BEEM-Strom für ein Konstant-Strom-Experiment wird beschrieben durch:

$$\frac{I_B}{I_T} \propto \frac{(U_T - \phi_B)^2}{U_T}.$$

Glg. 23

Zum Vergleich zeigt die numerische Berechnung der BEEM-Formel (Glg. 22), dass ein Fit mit einem Exponenten von 1.88 im Vergleich zum BK-Exponenten 2 zwar exakter ist, aufgrund der Nähe zum BK-Exponenten jedoch kaum Auswirkungen auf den Überlapp der Funktionen hat (Abbildung 15). Deshalb wird im restlichen Verlauf dieser Arbeit mit der BK-Formel, die zusätzlich mit der Tunnelspannung normiert ist, gearbeitet. Als Vorfaktor für die Bell-Kaiser Formel erhält man aus einem quadratischen Fit in Abbildung 15 ca.  $0.03/V$ .

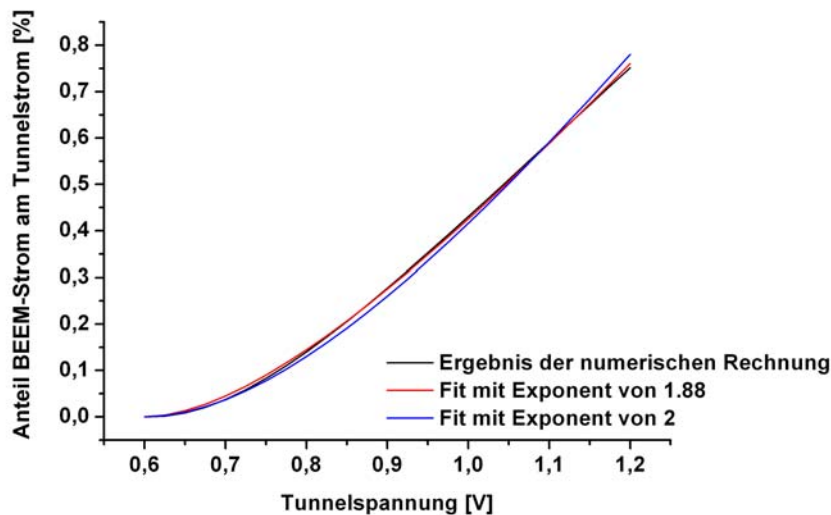


Abbildung 15

Numerische Berechnung des BEEM-Stroms. Der Fit mit dem BK-Exponenten 2 stimmt genügend gut mit dem ermittelten Wert von 1.88 überein. [Mat05]

### Variation der Tunnelbarriere

Als letzte Überlegung zur Diskussion des BEEM-Stroms wird die Tunnelbarriere nun nicht mehr als konstant angenommen. Ausgangspunkt sind hier die Überlegungen von Simmons [Sim63].

Nach Kapitel 2.1 gilt für die Barriere:

$$D(E_z) = \exp\left(-A\sqrt{E_F + \Phi_M - E_z} \cdot d\right).$$

Transmission und Rückstreuung werden wie zuvor wieder als Heavisidefunktion zusammengefasst:  $\theta(E_z - [E_F - eU_T + \phi_B])$ . Aus Abbildung 14 kann man entnehmen, dass der Mittelwert des Produkts aus Transmission und Rückstreuung ca. 1/3 beträgt. Für den BEEM-Strom kann man dann schreiben:

$$j_B = \frac{4\pi m_0}{h^3} \int_0^\infty dE_z D(E_z) \theta(E_z - [E_F - eU_T + \phi_B]) \cdot \int_0^\infty dE_\parallel [f(E_\parallel + E_z) - f(E_\parallel + E_z - eU_T)]$$

Der Unterschied in der Heavisidefunktion im Vergleich zum BK-Modell ist hierbei begründet in der Tatsache, dass bei Simmons die Tunnelspannung am Metall und nicht an der Spitze anliegt. Nun muss, wie schon bekannt, die Integration über die Fermifunktionen erfolgen. Bei Berücksichtigung der Heavisidefunktion findet man dann:

$$j_B = \frac{4\pi m_0}{3h^3} \int_{E_F - eU_T + e\phi_B}^{E_F} dE_z (E_F - E_z) \exp(-A\sqrt{E_F + \Phi_M - E_z} \cdot d) \\ \equiv \int_0^\infty dE_\parallel [B - C]$$

**Glg. 24**

Mit:

$$B = \int_{E_F - eU_T + e\phi_B}^{E_F} dE_z (E_F + \Phi_M - E_z) \exp(-A\sqrt{E_F + \Phi_M - E_z} \cdot d) \\ C = \int_{E_F - eU_T + e\phi_B}^{E_F} dE_z \Phi_M \cdot \exp(-A\sqrt{E_F + \Phi_M - E_z} \cdot d)$$

Mit Hilfe diese Darstellung lassen sich die Integranden in der Form  $x^{-n}e^{-x}$  schreiben. Das Polynom lässt sich analytisch lösen. Abweichend zur Berechnung des Tunnelstroms nach Simmons [Sim66], ist ein Integral auf Grund der Heavisidefunktion weggefallen. Eine rechnerisch längliche Taylorentwicklung nach  $(eU_T - e\phi_B)$  bis hin zur zweiten Ordnung ergibt schließlich:

$$j_B = \frac{8\pi m_0 e}{3h^3 A d} \cdot \exp(-A\sqrt{\Phi_M} \cdot d) \left\{ \alpha (eU_T - e\phi_B) + \beta (eU_T - e\phi_B)^2 \right\},$$

**Glg. 25**

dabei sind:

$$\alpha = 0$$

$$\beta = \frac{Ad}{4} + \frac{3}{2Ad \cdot \phi_M} \approx \frac{Ad}{4}.$$

Die Abschätzung für  $\beta$  erhält man, indem man für die Austrittsarbeit  $\phi_M$  den Wert für eine Silber (111)-Oberfläche einsetzt ( $4.7 \text{ eV}$ ) und einen Tunnelabstand von ca.  $0.5 \text{ nm}$  annimmt. Setzt man die Werte für  $\alpha$  und  $\beta$  in Glg. 25 ein, so erhält man auch für eine nicht konstante Tunnelbarriere einen Zusammenhang wie beim Bell-Kaiser Modell:

$$j_B = \frac{2\pi m_0 e^3}{3h^3} \cdot \exp\left(-A\sqrt{\Phi_M} \cdot d\right) (U_T - \phi_B)^2.$$

**Glg. 26**

Eine Normierung mit der von Simmons berechneten Tunnelstromdichte

$$j_T \propto \frac{\sqrt{\Phi_M}}{d} U_T \exp\left(-A\sqrt{\Phi_M} \cdot d\right)$$

ergibt dann:

$$\frac{I_B}{I_T} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2m}{\phi_M}} \cdot \frac{ed}{h} \cdot (U_T - \phi_B)^2 \approx 0.06 \cdot (U_T - \phi_B)^2.$$

**Glg. 27**

Dabei wurden wieder die bekannten numerischen Werte eingesetzt.

## Fazit

Ziel dieses Kapitels war es, im Hinblick auf die Auswertung von BEES-Spektren, ausgehend von den bekannten Theorien eine geeignete, den experimentellen Begebenheiten angepasste, Fitfunktion zu finden. Dabei erhält man als Ergebnis eine Verifizierung des bekannten Bell-Kaiser Modells, das trotz seiner Einfachheit selbst Effekte der Rückstreuung im Halbleiter und eine quantenmechanische Stufe an der Barriere mitberücksichtigt. Lediglich die oftmals vergessene Normierung auf den Tunnelstrom bei den "konstanter Strom"-Messungen wurde nachträglich implementiert. Obwohl es im Bell-Kaiser-Integral schon vorhanden war, wurde der Nenner in der Bell-Kaiser Formel bei [Bell88] nicht weiter ausgewertet.

Abschließend sein hier noch einmal die im Folgenden genutzten Formel für den BEEM-Strom angegeben:

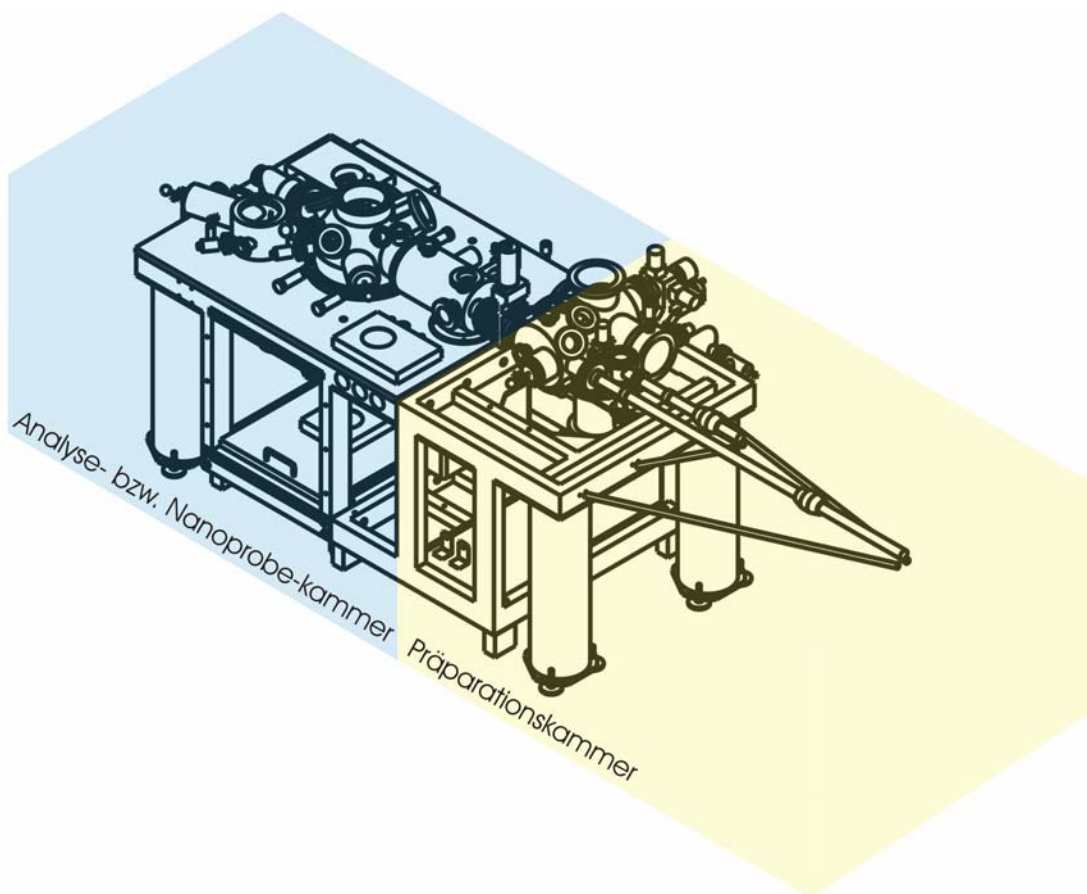
$$\frac{I_B}{I_T} \propto \frac{(U_T - \phi_B)^2}{U_T}.$$

**Glg. 23**

---

### 3. Experimenteller Aufbau

Alle Experimente wurden am Nanoprobe, eine kommerziell von der Firma Omicron erworbene Anlage zur Charakterisierung von Proben mit Hilfe dreier individuell ansteuerbaren Rastersondenmikroskopen im Ultra Hoch Vakuum (UHV), durchgeführt. Zur Durchführung der Experimente dieser Arbeit waren eine Reihe von Erweiterungen und Verbesserungen der Anlage nötig, die hier im Detail beschrieben werden. Vom prinzipiellen Aufbau ist das UHV-System ein zwei Kammer-System, bestehend aus einer Präparationskammer (gelb) und einer Analyse- bzw. Nanoprobe-kammer (blau), die über ein UHV-Ventil verbunden sind, grob dargestellt in Abbildung 16. Auf eine detaillierte Schema-Skizze aller Komponenten des Nanoprobe sei an dieser Stelle verzichtet, da sie nicht zum Verständnis der Messungen beiträgt. Stattdessen werden im Folgenden die Präparations- und Analyse- bzw. Nanoprobe-kammer getrennt kurz beschrieben, wobei nur experimentell wichtige Komponenten dargestellt werden.



**Abbildung 16**

Übersicht des Nanoprobessystems: blau Präparationskammer, gelb Nanoprobekammer. Beide sind über ein UHV-Ventil miteinander verbunden, so dass alle Proben *in situ* präpariert und analysiert werden können. [Omi]

### 3.1 Das Nanoprobe – die Präparationskammer

Die Präparationskammer lässt sich in Kammer und Schleusenkammer unterteilen, welche mittels Drehschieberventil miteinander verbunden sind. Die Präparationskammer verfügt über eine Turbomolekularpumpe, um z.B. während des Ausheizvorgangs bei ca. 160°C ein Vakuum von bis zu  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar zu erzeugen. Nach dem Ausheizen wird die Turbopumpe abgekoppelt und eine kombinierte Ionengetter- und Titansublimationspumpe sorgt nun für eine genügend hohe Pumprate, um ein Vakuum von  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar in der Präparationskammer zu halten. Die Turbomolekularpumpe wird ab diesem Zeitpunkt nur noch während eines Sputtervorgangs benötigt oder zum Abpumpen der Schleuse über einen Bypass.

Beim Sputtern (oder auch Ionenätzen) wird die Kammer teilweise mit Argon geflutet. Da das Argon sich kaum mit Ionengetterpumpen pumpen lässt, ist die Inbetriebnahme der Turbomolekularpumpe unerlässlich. Jegliches Probenhandling innerhalb der Anlage geschieht mit Hilfe von speziellen Manipulatoren.

#### 3.1.1 Ausrüstung

Eine Übersicht der Präparationskammer ist in Abbildung 17 zu sehen. Die Bereiche der Instrumente sind farblich hervorgehoben.

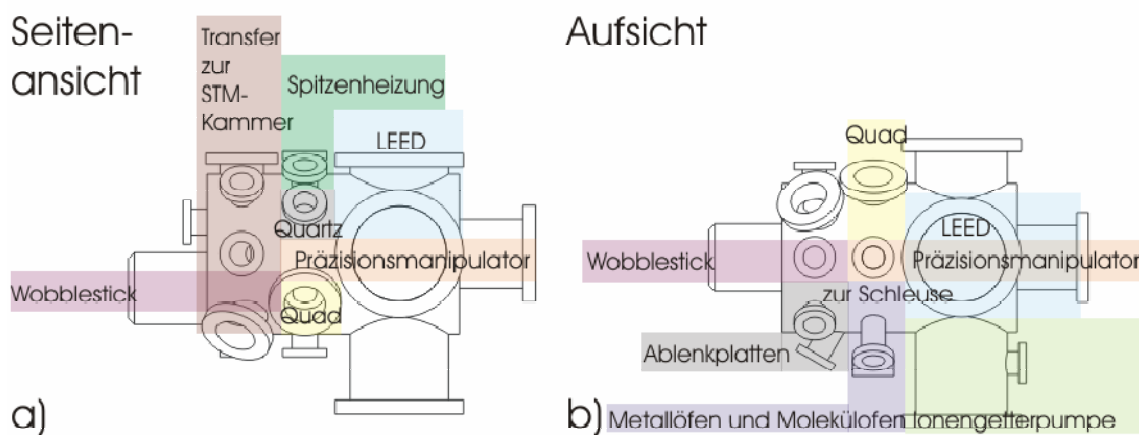


Abbildung 17

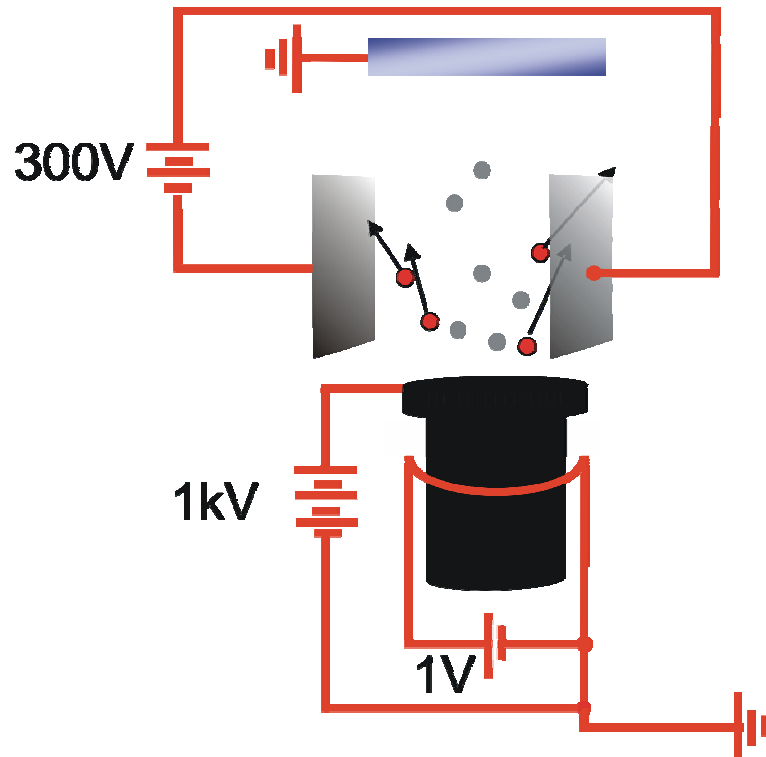
a) Aufsicht auf die Präparationskammer, b) Seitenansicht der Präparationskammer; die Bereiche der Instrumente sind jeweils farblich hervorgehoben. [Omi]

- Auf der zentralen Achse der Präparationskammer befindet sich ein **Präzisionsmanipulator** mit einer X-, Y- und Z-Verschiebung. Zusätzlich bietet er Heiz- und Kühlp-



tionen. Mittels einer Durchflusskühlung kann der Manipulator mit flüssigem oder gasförmigem Stickstoff auf bis zu  $120\text{ K}$  gekühlt werden. Zum Heizen der jeweiligen Probe kann eine im Manipulator befindliche Glühwendel genutzt werden, die dann über Strahlungswärme die Probe auf bis zu  $1000\text{ K}$  erhitzt. Alternativ gibt es die Möglichkeit, die einen Strom direkt durch eine Probe zu schicken, um sie dadurch zu erhitzen (Direktstromheizen). Dies ist z.B. zur Siliziumpräparation notwendig, bei der der Si-Einkristall über Direktstrom dann bis auf  $1500\text{ K}$  geheizt werden kann. Die Temperaturmessung erfolgt mit Thermoelementen. Für direktstromgeheizte Proben wird die Temperatur mit einem Pyrometer kontrolliert.

- Unterhalb des Präzisionsmanipulators befinden sich zwei per **Elektronenstoß geheizte Metallöfen**, von denen einer mit Silbergranulat und der andere mit Wismutgranulat befüllt ist. Um zu verhindern, dass geladene Teilchen vom Ofen die Probe erreichen, sind senkrecht zum Teilchenstrahl **Ablenkplatten** platziert. Mit diesen lassen sich Ionen und Elektronen aus dem Aufdampfstrahl herausziehen (vgl. Abbildung 18), was die Qualität epitaktischer Filme stark verbessert.



**Abbildung 18**

Senkrecht zum Atomstrahl montierte Ablenkplatten (anti ion compensation A.I.C.O.) entfernen geladene Teilchen aus dem Strahl. Die Werte entsprechen typischen Parametern zum Aufdampfen.

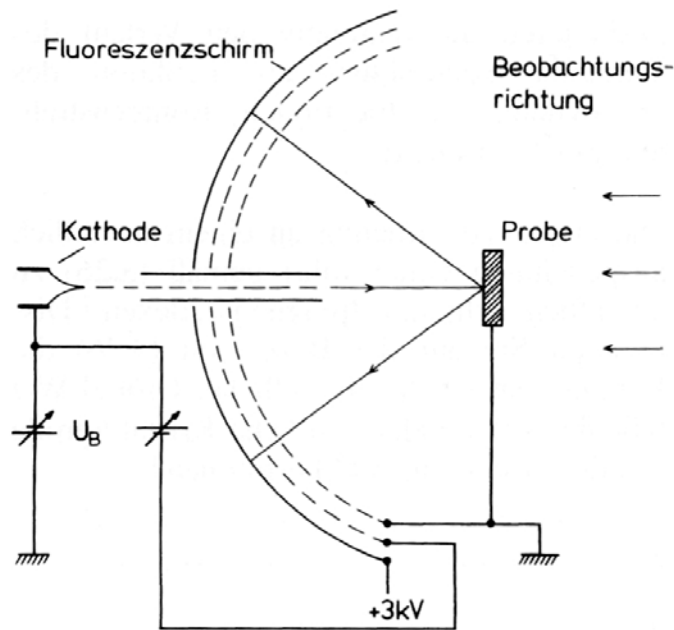
---

Zur Vakuumsublimation von z.B. organischen Molekülen wird ein Molekülofen genutzt, in dem sich drei unabhängig ansteuerbare Tiegel befinden. Momentan können C<sub>60</sub>-, PTCDA- und CuPc-Moleküle aus ihm verdampft werden.<sup>7</sup>

- Die Kontrolle der Depositionsmenge der verschiedenen Materialien wird mit einem **Quadrupolmassenspektrometer** bewerkstelligt. Da es eine Detektion bis zu einer atomaren Masse von *1024 amu* erlaubt, können sowohl Metalle, wie hier Silber und Wismut, aber auch größere Moleküle wie z.B. C<sub>60</sub> und PTCDA nachgewiesen werden. Die Kalibrierungsdaten der Aufdampfraten sind zusätzlich mit einem Quarzschichtdickenmessgerät bestimmt worden.
- Eine erste Charakterisierung behält man durch die Beugung langsamer Elektronen (**LEED**). Mit einem Elektronenstrahl werden energieabhängige Beugungsexperimente niederenergetischer Elektronen (*10..1000 eV*) an den Oberflächen vorgenommen. Da die Elektronen nur wenige Netzebenen der Proben kohärent durchdringen können, finden die Experimente in einer Reflexionsgeometrie statt und sind sehr oberflächenempfindlich. Die reflektierten Elektronen werden auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet, und das Beugungsbild spiegelt in guter Näherung das reziproke Gitter der untersuchten Probe wider (Abbildung 19).

---

<sup>7</sup> Die organischen Moleküle PTCDA und C<sub>60</sub> werden später noch vorgestellt.

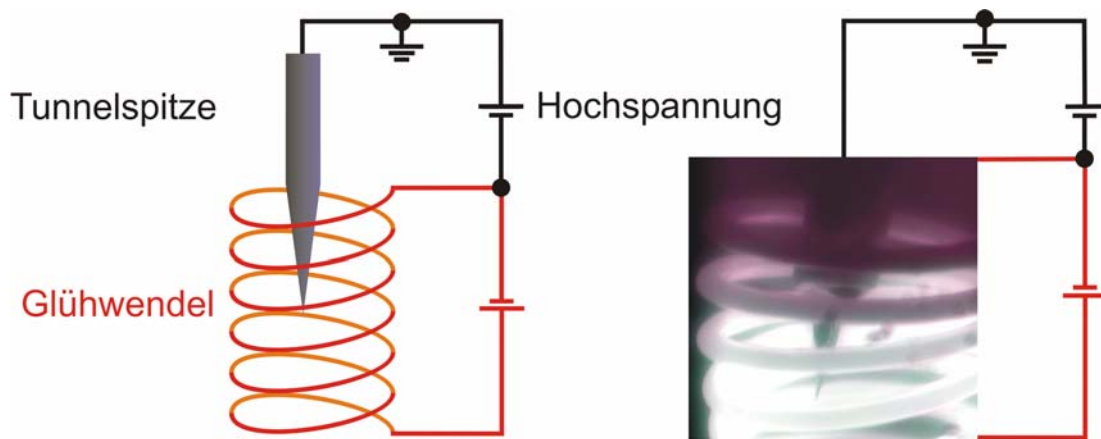


**Abbildung 19**

Schema einer LEED-Apparatur, wie sie auch am Nanoprobe benutzt wurde [Iba02].

Man bekommt Aussagen über die geometrische Struktur der Probe, wie z.B. Kristallstruktur der Oberfläche und bei entsprechenden Vergleichsmöglichkeiten zusätzlich Werte zur Gitterverspannung präparierter Adsorbatschichten. Es wurde sowohl genutzt, um die Struktur der Proben vor dem Bedampfen mit Material zu analysieren, als auch die Güte der aufgetragenen Metallfilme zu bestimmen.

- Zur Reinigung der Tunnelspitzen ist die Präparationskammer mit einer **Elektronenstoßheizung** ausgestattet. Sie besteht aus der Glühwendel aus einer Autoglühbirne. Nachdem die Tunnelspitze mit dem Präzisionsmanipulator in diese eingeführt ist, legt man die Glühwendel auf positives Potential (ca.  $1000\text{ V}$ ) und belässt die Spitze auf Erdpotential. Ein Stromfluss durch die Glühwendel sorgt nun für die Emission von Elektronen, die durch den Potentialgradienten zwischen Glühwendel und Spitze zur Spitze hin beschleunigt werden und diese somit durch Elektronenstoß erhitzt (Abbildung 20).



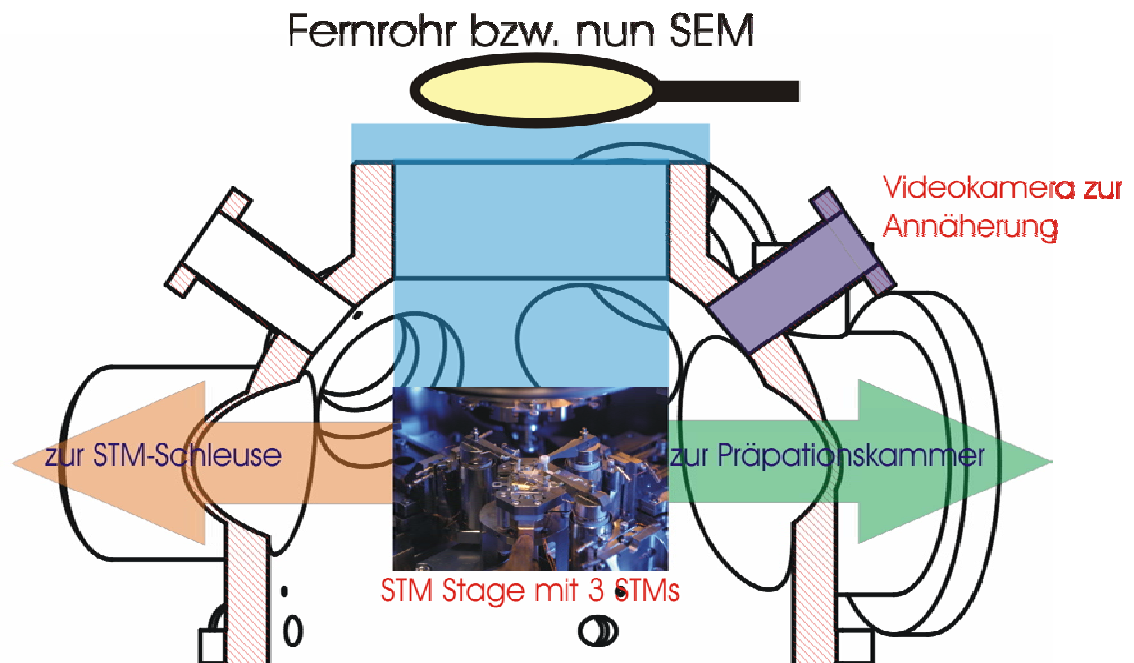
**Abbildung 20:** Schematische Darstellung des Elektronenstoßheizvorgangs der Spitze (links); rechts sieht man ein Foto einer Tunnelspitze im Glühwendel der Elektronenstoßheizung.

Die Parameter werden so gewählt, dass die Spitze bis knapp unter der Schmelztemperatur geheizt wird. Mögliche Adsorbate an der Spitze verdampfen dabei.

Nach erfolgter Probenpräparation werden die Proben *in situ* zur weiteren Analyse in die STM-Kammer transferiert.

### 3.2 Das Nanoprobe – die STM-Kammer

In Abbildung 21 sieht man einen Schnitt durch die Analysekammer (Nanoprobekammer) des Nanoprobes.

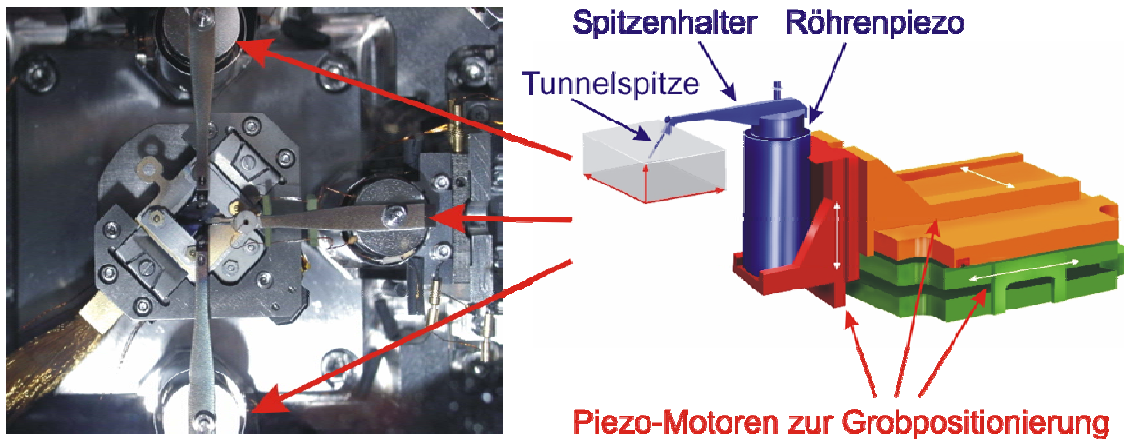


**Abbildung 21**

Schematischer Schnitt durch die Analysekammer des Nanoprobes. In der Mitte der Kammer sitzt die Nanoprobe mit den drei STM-Einheiten. Im alten Design befand sich darüber ein versenktes Fenster zur Positionierung der Spitzen. Jetzt erfolgt es mit Hilfe eines SEMs<sup>8</sup>. [Omi]

Das Nanoprobe ist ein STM-System bestehend aus 3 einzelnen, unabhängig steuerbaren STM-Einheiten, die alle simultan auf dieselbe Probe zugreifen können. Mit ihm sind neuartige Messungen zur Leitfähigkeit auf atomarer Skala möglich.

<sup>8</sup> SEM: scanning electron microscope / Rasterelektronenmikroskop



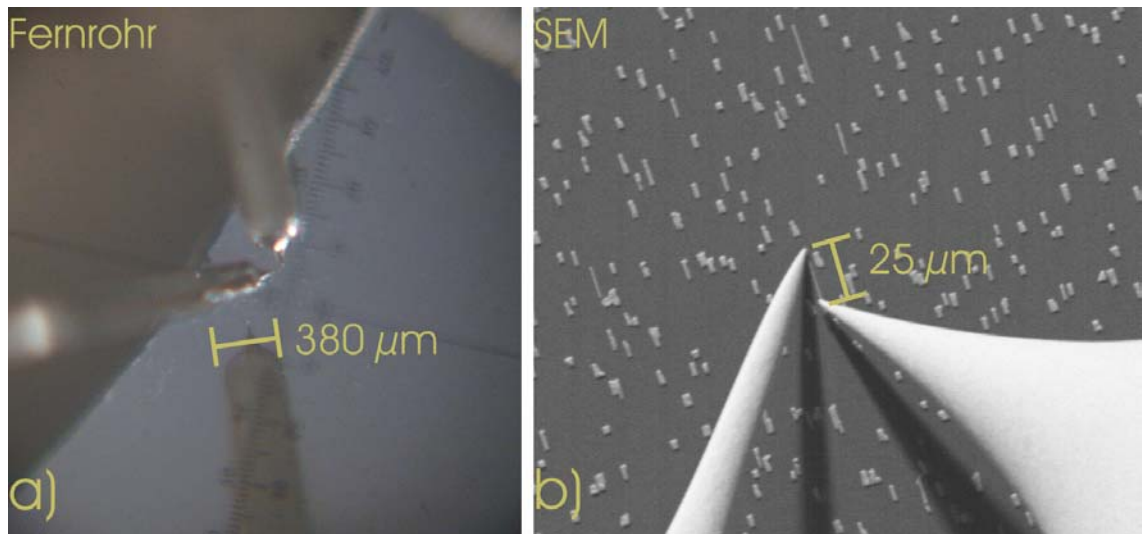
**Abbildung 22**

Links: Aufsicht auf die Nanoprobe STM-Einheit; die Pfeile markieren die drei STM-Einheiten. Im rechten Bild sieht man eine Skizze einer STM-Einheit[Omi]. Die Piezomotoren zur Grobpositionierung sind rot, orange und grün gezeichnet (X, Y, Z); der segmentierte Röhrenpiezo, der die STM-Scanbewegungen (x, y, z) durchführt, ist dunkelblau dargestellt.

Da jede STM-Stage (Abbildung 22) frei positionierbar ist, hat man den Freiraum, auf der zu untersuchenden Probe eine geeignete Geometrie zur Kontaktierung der zu untersuchenden Proben zu finden. Gleichzeitig können mit einer weiteren Tunnelspitze STM-Messungen an der Probe durchgeführt werden.

Die Positionierung der Spitzen relativ zur Oberfläche erfolgt mit Hilfe von Piezoantrieben, und konnte zunächst mit einem Fernrohr, das in einem speziell versenkten Fenster oberhalb der Probe bedient werden konnte, beobachtet werden. Dabei ermöglichte das Senkfenster einen möglichst geringen Abstand zwischen Probe und Objektiv, wodurch die Qualität der Abbildung im Fernrohr zu verbessert wurde. Die Positionierung der Spitzen erfolgte, bedingt durch das Auflösungsvermögen von Fenster und Fernrohr, mit einer Genauigkeit von  $60\text{ }\mu\text{m}$  (Abbildung 23a).

Zu Testzwecken befindet sich an der Stelle des ehemaligen Senkfensters neuerdings ein Raster Elektronen Mikroskop (SEM), mit einer Auflösung von bis zu  $200\text{ nm}$ . Es wird in einer weiteren Ausbaustufe noch weiter verbessert (Auflösung ca.  $40\text{ nm}$ ). Bereits mit dem aktuellen SEM ist es möglich, echte, nanostrukturierte Proben auf der Oberfläche gezielt zu kontaktieren, was neue Möglichkeiten zur Analyse von ballistischem Transport offeriert. Abbildung 23b zeigt zwei Rastertunnelspitzen, die einen durch Selbstorganisation präparierten Silber-Nanodraht mit einer Größe von ca.  $25 \times 1.6\text{ }\mu\text{m}^2$  an den Enden kontaktieren.



**Abbildung 23**

- a) Probe und Spitzen mit dem Fernrohr über der Nanoprobe aufgenommen; der Abstand zwischen den Tunnelspitzen beträgt ca.  $60\text{ }\mu\text{m}$ .
- b) SEM Bild im Nanoprobe. Zwei Wolframtunnelspitzen kontaktieren einen Silbernano draht, der durch Selbstorganisation auf einem vizinalen<sup>9</sup> Si(100)-Einkristall gewachsen wurde. Größe des Bildes:  $280 \times 380\text{ }\mu\text{m}^2$ .

Wie bereits im Kapitel 2.2.2 über die BEEM-Messmethode erwähnt wurde, genügt es, bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten nur eine STM-Einheit als Kontaktierungseinheit zu verwenden. Eine zweite Einheit stellt die Messsonde dar.

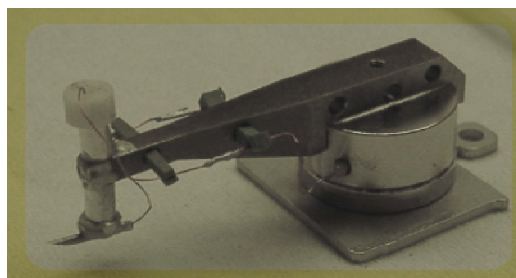
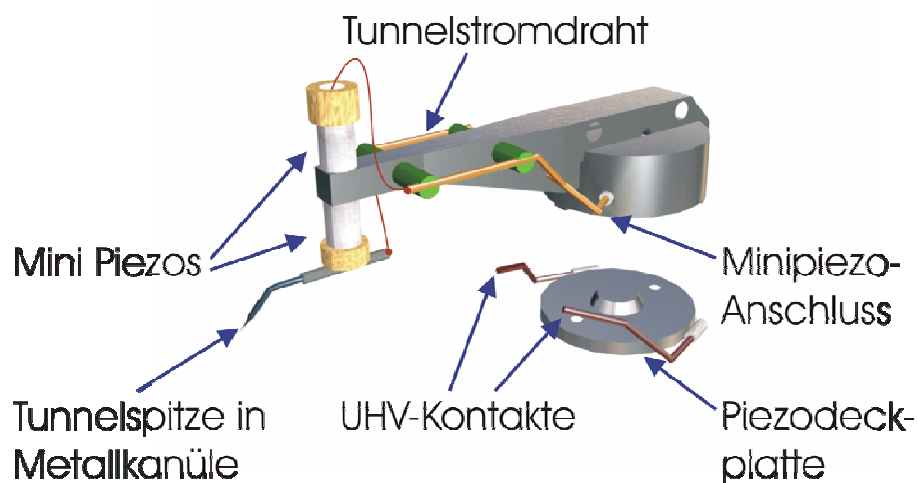
Um den ballistischen Transport durch Metallfilme und Adsorbate auf mit hoher Auflösung Skala analysieren zu können, musste das Nanoprobe erweitert werden. Im gelieferten Zustand konnten das STM keine atomare Auflösung in z-Richtung und in lateraler Richtung erreichen. Insgesamt war ein regulärer STM-Betrieb mit Regelung auf konstanten Strom nicht möglich. In dem für Messungen wichtigen Frequenzbereich unter  $1\text{ kHz}$ , nämlich bei ca.  $480\text{ Hz}$ , liegt eine Resonanzfrequenz bei jeder STM-Stage. Da der Regelkreis in diesem Frequenzbereich regeln muss, wurden STM-Messungen mit aktivem Regelkreis erschwert, bzw. unmöglich. Nur das Heruntersetzen der Regelgeschwindigkeit auf ein absolutes Minimum ließ Messungen zu. Solch ein Zustand entspricht einer Regelung auf konstante Höhe, wobei Unebenheiten der Oberfläche unweigerlich zum Kontakt von Spitze und Probe, also zerstören der Spitze, führen. Weitere Probleme kamen hinzu, je sauberer Tunnelspitze und Probe waren, da dann alle restlichen Dämpfungsmechanismen entfernt waren.

<sup>9</sup> Oberflächen von Einkristallen, die eine relativ hohe Fehlneigung aufweisen, bilden viele Stufen in konstanten Abständen.

Die Erweiterung des Nanoprobes kann man in zwei sich unterstützende Schritte gliedern. Ein erster Schritt war, einen zusätzlichen Dämpfungsmechanismus einzubauen, um mögliche Schwingungen des STM-Systems wegzudämpfen. Der zweite Schritt war die Verbesserung der Scaneigenschaften der einzelnen Stages, um eventuellen Störungen während der Messung entgegenwirken zu können und die Scangeschwindigkeit zu erhöhen. Im Folgenden wird auf diese Schritte detailliert eingegangen.

### Schritt 1: Der Mini-Piezo

Im ersten Schritt der Erweiterung wurde die Möglichkeit eingebaut, einen zusätzlichen Piezo pro Stage anzusteuern. Hierfür waren zwei weitere elektrische Kontakte an jeder STM-Stage notwendig. In Abbildung 24 sieht man einen der neu konzipierten Spitzenträger zusammen mit der Deckplatte des regulären Scanpiezos und den beiden neuen Anschlüssen.



**Abbildung 24**

Neu konzipierter Spitzenträger und Deckplatte des regulären Scanpiezos. An die Deckplatte sind zwei federnde Kontaktdrähte isoliert aufgeklebt, deren Anschlüsse über Stromdurchführungen nach außen geführt werden. Am neuen Spitzenträger treffen die Kontakte auf ebenfalls isoliert eingesetzte steife Kontaktdrähte. Der im Bild vordere Draht ist für die Minipiezospannung, der hinten liegende Draht ist der Messdraht für den Tunnelstrom.



Der alte Anschluss für den Tunnelstrom ist die neue Referenzerde für den zusätzlichen Piezo, der sich an dem neuen Spitzenträger befindet. Einer der beiden neuen Anschlüsse trägt den gemessenen Tunnelstrom, der andere ist der Hochspannungsanschluss für den zusätzlichen Minipiezo, welcher aus dem Regelsignal alle höherfrequenten Signale zur z-Steuerung bekommt. Dazu ist nach dem Regelmodul (CMOD) ein weiteres Modul nötig, der Splitter. In ihm wird das Regelsignal nach Frequenzen aufgeteilt, wobei alle Frequenzen unter  $1\text{ Hz}$  weiterhin auf die z-Ansteuerung des regulären Piezos gehen, während alle Frequenzen über  $1\text{ Hz}$  nach der Verstärkung auf den neuen Minipiezo gehen. Dadurch wird die z-Regelung fast vollständig auf den Minipiezo übertragen, der deutlich schneller regeln kann und die Stage nicht mehr in ihrer Resonanzfrequenz von ca.  $480\text{ Hz}$  anregt. Nur große, langsame z-Verfahrwege werden noch durch den regulären Röhrenpiezo bewerkstelligt. Außerdem ist er weiterhin für die XY-Rasterung der Probe verantwortlich. Zusätzlich zum regelnden Minipiezo sitzt diesem ein baugleicher Piezo gegenüber, der den vorderen Teil des Spitzenträgers kräftefrei halten soll, indem beide Piezos dasselbe Signal bekommen. Tests mit Spitzenträgern ohne zweiten Minipiezo haben jedoch gezeigt, dass eine solche Kompensation nicht nötig ist.

#### Schritt 2: Der Viton-Stack

Im zweiten Schritt wurde die Lagerung der gesamten Grundplatte, auf der sich die STM-Stages befinden, neu konzipiert, so dass man zusätzliche Dämpfungsmechanismen hat. Dazu wurde der vorhandene Unterbau, bestehend aus einem mit der Kammer fest verbundenen Stahlrohr, auf dem die STM-Stage befestigt war, entfernt. Die Grundplatte der STM-Stage selbst konnte zwar erhalten werden, wurde jedoch auf einem Stack aus 3 zusätzlichen Stahlplatten aufgesetzt, wie in Abbildung 25 zu sehen.



**Abbildung 25**

Neuer Vitonstack, auf dem die Nanoprobe stage gelagert ist. In die Platten sind Vitonhalbringe versenkt. Sie überdämpfen den Plattenstapel und sorgen für eine Entkopplung von der Nanoprobe kammer.

---

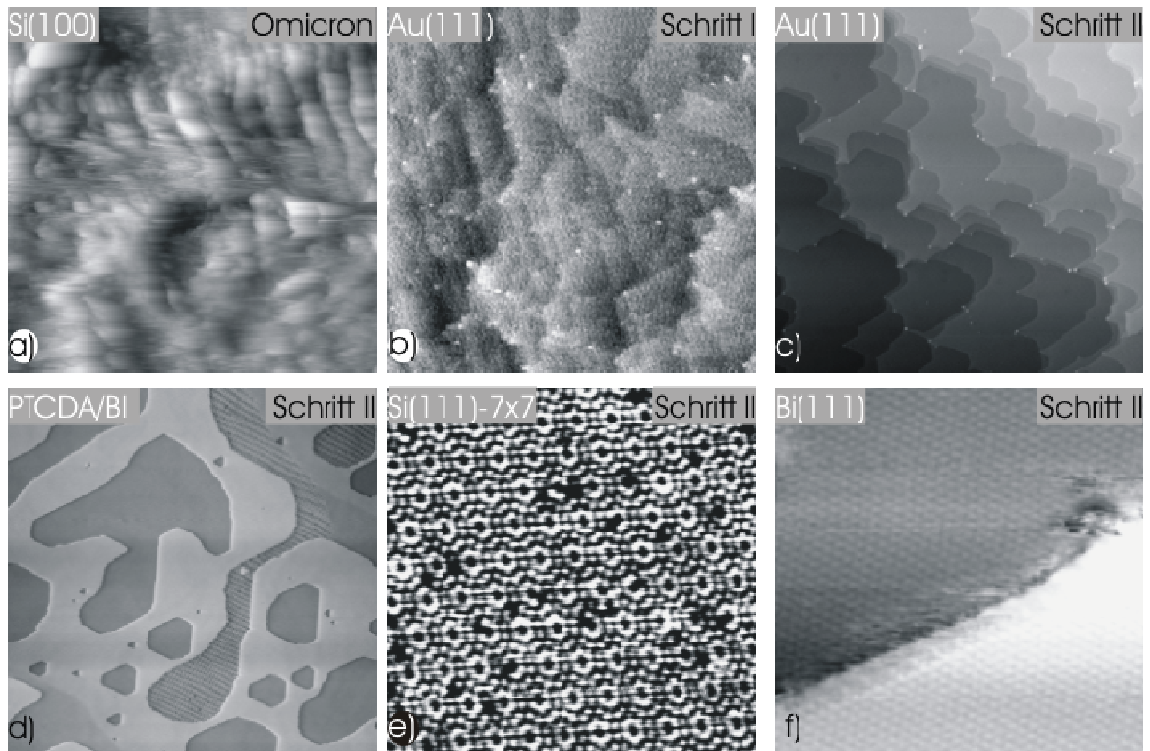
In die Stahlplatten sind als Führungen konzentrische Fräsungen eingelassen. Diese Führungen dienen zur Zentrierungen der jeweils oben aufliegenden Platte. Die Dämpfung zwischen den Platten erreicht man durch Vitonhalbringe, die in die Ausfräsungen hineingreifen. Durch die mehrfache Dämpfung mittels Vitonmaterial hat man ein sehr überdämpftes System, das kaum Schwingungen auf die aufzusetzende STM-Grundplatte überträgt.

In Kombination mit der passiven Dämpfung durch luftgefederte Stellfüße unter der gesamten Anlage hat man nun ein wirksames mehrstufiges Konzept zur Stabilisierung und Dämpfung der STM-Einheit während den Messungen [Mey05] erreicht.

### **Kompensation**

Zur Minimierung möglicher elektrischer Störungen sind alle Kabel bis zum Spitzenträger als twisted pair geführt. Die Kabel für den Piezo und den Tunnelstrom sind weitmöglichst voneinander entfernt. Um ein elektrisches Übersprechen des Piezosignals auf den Tunnelstromdraht zu kompensieren, sind in der Anschlussbox an der STM-Kammer Kompensationskabel angebracht. Diese verlaufen in der Box jeweils um die Tunnelstromkabel und können mit einem um  $180^\circ$  zum Piezosignal phasenverschobenen Signal einem kapazitiven Übersprechen entgegenwirken.

Als Resultat all dieser Bemühungen zeigt Abbildung 26 die Weiterentwicklung des Auflösungsvermögens des Nanoprobes. Im Lieferzustand gab es unter UHV-Bedingungen nahezu keine STM-Stabilität, nun kann man atomare Auflösung von z.B. Wismut erreichen.



**Abbildung 26**

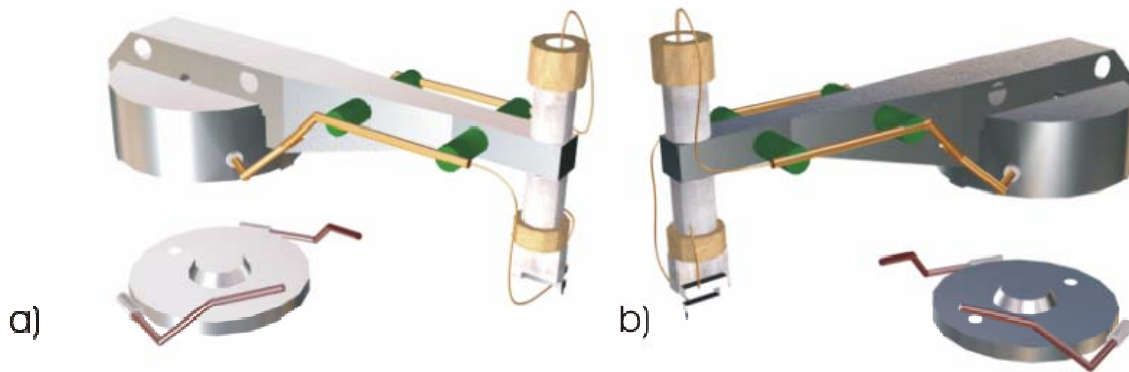
- a) STM Bild der Si(100)-Oberfläche vor dem Umbau,  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ .  
b) Au(111) Oberfläche nach der ersten Umbauphase (Minipiezoes),  $400 \times 400 \text{ nm}^2$ .  
c) Au(111)-Oberfläche nach der letzten Umbauphase (Minipiezoes + Vitonstack),  $450 \times 450 \text{ nm}^2$ .  
d)  $280 \times 280 \text{ nm}^2$ , e)  $28 \times 28 \text{ nm}^2$ , f)  $12 \times 12 \text{ nm}^2$ . Aktuell erzielbare Auflösung im Nanoprobe mit molekularer (d) und atomarer Auflösung z.B. von Si(111) (e) und Bi(111) (f).

### Das Nano-AFM

Aktuelles Highlight der Umrüstung des Nanoprobes ist die Erweiterung auf ein Non-Contact Raster-Kraft-Mikroskop (NC-AFM) oder auch Frequenzmoduliertes AFM (FM-AFM).

Durch die Ausrüstung der STM-Stages mit jeweils zwei zusätzlichen Kontakten und die Aufteilung des z-Regelsignals auf zwei Piezos hat sich die interessante Möglichkeit eröffnet, das Nanoprobe um AFM-Fähigkeiten zu erweitern. Dazu wird ein so genannter Q-Plus Sensor an den modifizierten STM-Spitzenträger montiert. Der Q-Plus-Sensor wurde zuerst von Giessel et al. [Gie00] als möglicher AFM-Sensor vorgestellt. Er beruht auf dem Prinzip eines Schwingquarzes, wie er auch in Quarz-Uhren zu finden ist. Der Quarz hat die Form einer Stimmgabel und schwingt standardmäßig bei einer Eigenfrequenz von z.B. 32768 Hz. Diese Stimmgabel wird nun mit einer Seite fest auf einem Keramikplättchen aufgeklebt und die beiden Arme werden separat kontaktiert. An das freie Ende der Stimmgabel befestigt man eine feine Spitze. Regt man nun diesen Block zu Schwingungen an, so kann man die Stimmgabel in ihrer Eigenfrequenz anregen. Da wir es mit einem piezoelektrischen Element zu tun haben,

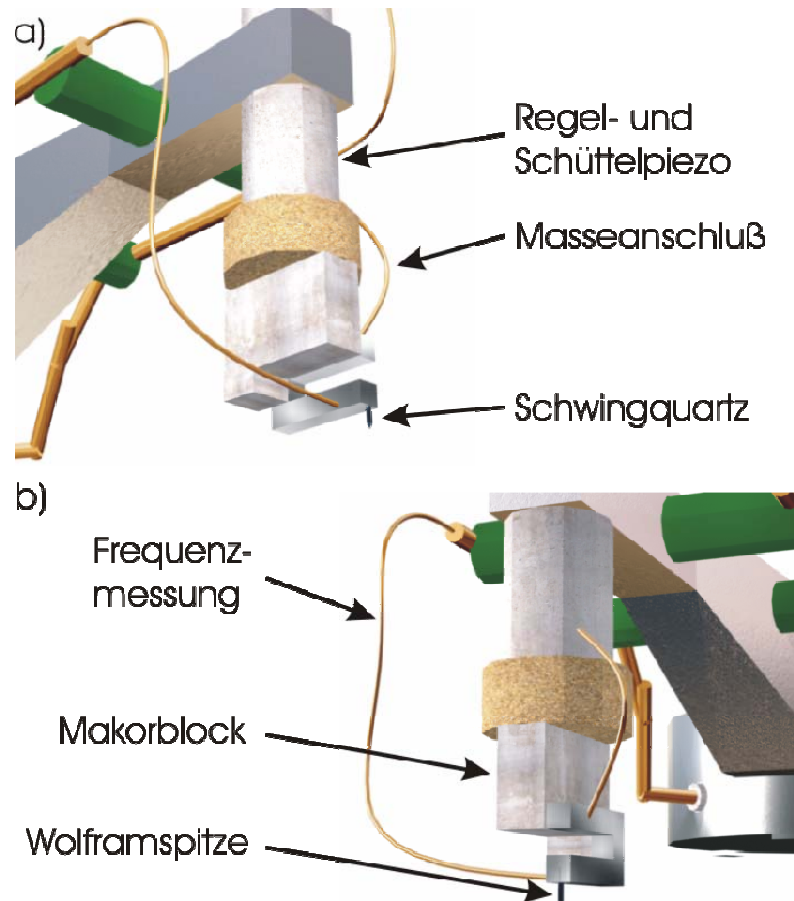
kann man die Schwingung über eine Spannungsänderung zwischen den Stimmgabelkontakten oder den dadurch hervorgerufenen Verschiebestrom detektieren. Die Voraussetzungen zum Betrieb eines AFMs sind damit hergestellt. Die geschaffene Einheit wird am Minipiezo unserer modifizierten Spitzenträger befestigt (Abbildung 27).



**Abbildung 27**

Modifizierte Spitzenträger mit angebrachtem Nano-AFM-Sensor. Bauartbedingt sitzt die Spitze am Quarz sehr tief und, der maximale Abstand zwischen Probe und Spitze ist geringer als bei den Tunnelspitzeneinheiten.

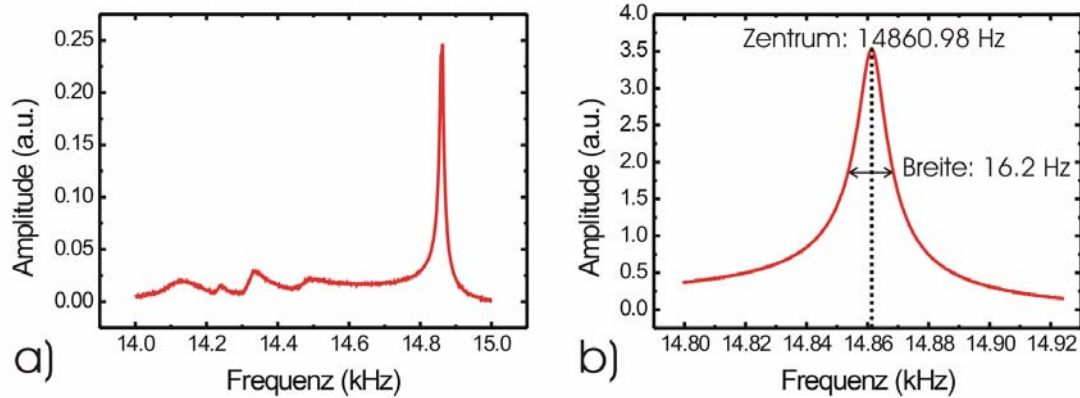
Die obere Seite der Stimmgabel wird an den Masseanschluss, die untere Seite an den neuen Tunnelstromanschluss angeschlossen. Mit dem Splittermodul kann man selektiv den Minipiezo zum Schwingen anregen und am Tunnelstromanschluss den Verschiebestrom der am Q-Plus Sensor angeregten Schwingung detektieren. Abbildung 28 zeigt zwei Detailzeichnungen vom Stimmgabelbereich des neuen AFM-Sensors.



**Abbildung 28**

a), b) Zoom auf den Nano-AFM-Sensor, der an einem modifizierten Spitzenträger befestigt wurde. Die Masse des Scan- und Schüttelpiezoes definiert das Potential des oberen Teils des Schwingquarzes. Der untere Teil ist an den neuen Tunnelstromanschluss des modifizierten Spitzenträgers angeschlossen.

Um den neuen Sensor unter realen Bedingungen zu testen, wurde er in die Nanoprobe kammer eingeschleust und entsprechend der NC-AFM Regelung angesteuert. Abbildung 29 zeigt ein unter UHV-Bedingungen aufgenommenes Spektrum des Q-Plus-Sensors im Nanoprobe. Die Eigenfrequenz liegt mit ca. 14860.98 Hz, folglich bei weniger als der Hälfte der Schwingung des freien Schwingquarzes. Dies resultiert hauptsächlich aus der geänderten Masse der Seite der Stimmgabel, an der die Spitze angeklebt wurde.



**Abbildung 29**

- a) Spektrum des Nano-AFM-Sensors bei angeregter Schwingung. Der Resonanzpeak bei 14.86 KHz ist gut zu erkennen.
- b) Hochaufgelöstes Spektrum des Resonanzpeaks bei 14860.98 Hz. Die Halbwertsbreite des lorentzförmigen Peaks beträgt 16.2 Hz.

Bringt man nun den Sensor in Eigenresonanz und nähert ihn einer Probe an, so kann man eine, sich mit dem Abstand zur Probe ändernde, Resonanzfrequenz messen. Es liegt also ein Signal vor, dass von der Wechselwirkung der Spitze mit einer Probe abhängig ist. Damit ist es sensitiv auf den Abstand zwischen beiden. Dies kann man, wie beim STM, zur Regelung des Abstands ausnutzen, indem man eine konstante Frequenzverschiebung vorgibt [Mor02<sup>10</sup>], auf die der Regelkreis den Abstand zur Probe einstellt. Erste Tests mit dem neuen Sensor im UHV sind bereits erfolgreich abgeschlossen worden. In Zukunft man voraussichtlich hat die Möglichkeit, im Nanoprobe temperaturabhängige Messungen auf nichtleitenden Proben mit dem neuen AFM-Aufsatz durchzuführen.

### 3.3. Spezielle Designs

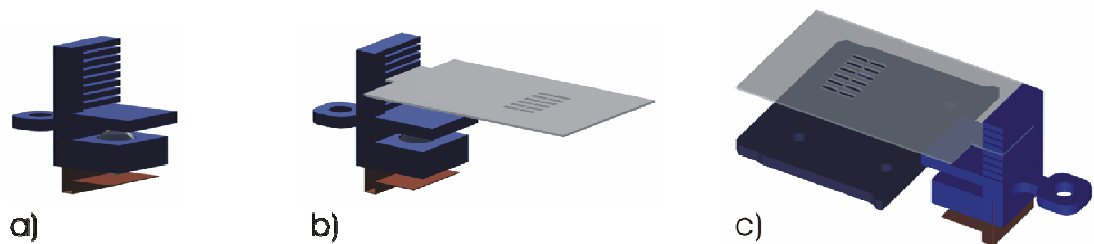
Im Folgenden sollen einige Eigenentwicklungen des Nanoprobe-Teams [Nan06] vorgestellt werden, die das Arbeiten speziell am Nanoprobe erleichtern und verbessern, aber auch im Allgemeinen für verschiedene UHV-Anwendungen hilfreich sind.

#### ▪ Das Maskensystem

Bei der Präparation von Schottky-Kontakten durch Bedampfen eines Halbleiters mit Metall kann es vorkommen, dass zu einem gewissen Prozentsatz das entsprechende Device den Anforderungen trotz identischer Präparationsparameter nicht genügt. Des-

<sup>10</sup> Das entsprechende Buch bietet einen umfassenden Überblick über Regelung und Messung mit dem NC-AFM.

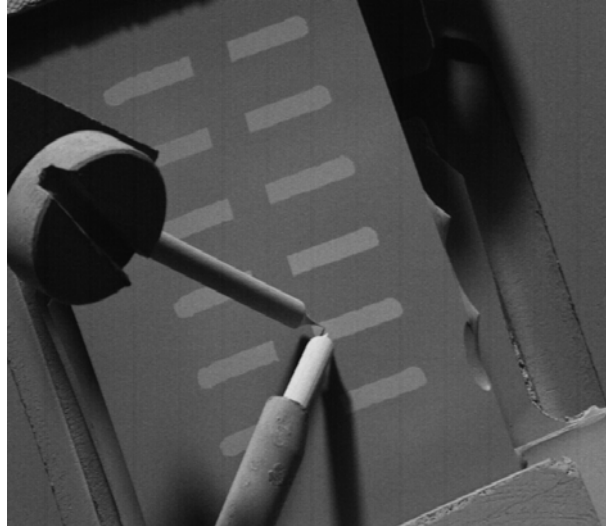
halb ist eine möglichst große Zahl gleichzeitig präparierter Proben wünschenswert. Die „flexible evaporation and desorption control mask“ (FEDCOM) ist ein für Omicron-Probenträger konzipiertes, flexibles Maskensystem zur Probenpräparation. Durch den Gebrauch verschiedener Schattenmaskenaufsätze sind sowohl die Anzahl der bedampften Substratflächen als auch deren Form wählbar. In unserem Fall besteht das Schattenmaskensystem aus einem Maskenhalter, der an die Probenträger an- und abgekoppelt werden kann und aus einem in der Höhe einstellbaren Maskenblech, in das beliebige Formen eingearbeitet werden können (siehe Abbildung 30).



**Abbildung 30**

- a) Maskenhalter ohne Maske; eine federbelastete Kugel dient zur Fixierung am Probenträger;
- b) eine beliebige Schattenmaske lässt sich höhenvariabel montieren;
- c) zusammen mit der zwölfmaligen Maske und dem Probenträger kann das System im Präzisionsmanipulator zum Aufdampfen positioniert werden.

Herausragendes Merkmal des Systems ist, dass man in der Präparationskammer die Masken zum Bedampfen an die Probenhalter anbringen und auch wieder entfernen kann. Somit ist eine *in situ* Präparation mit verschiedenen Maskentypen möglich. Der hier genutzte Typ bestand in erster Linie aus mehreren rechteckigen Bereichen, so dass man auf dem Siliziumsubstrat bis zu zwölf Schottky-Dioden innerhalb eines Präparationsschritts zur Verfügung hat (Abbildung 31).



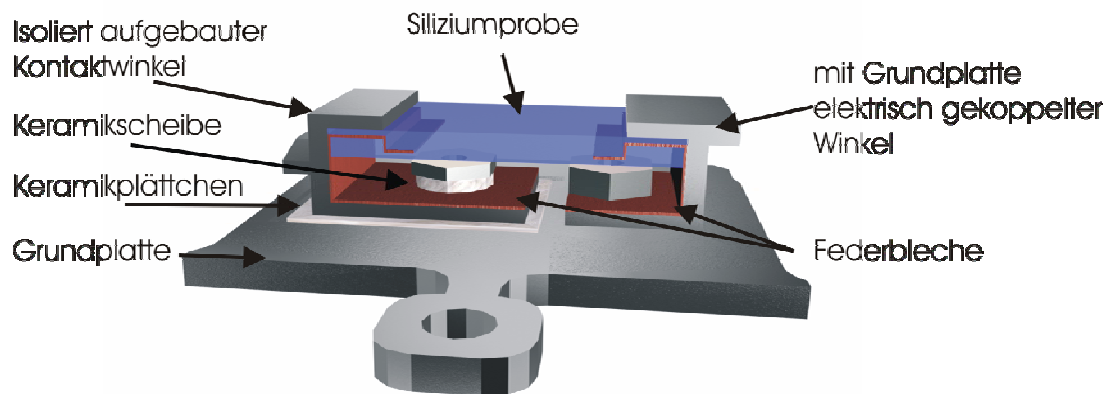
**Abbildung 31**

SEM-Bild einer Wismut/Silizium-Probe. Man sieht zwölf rechteckige Bereiche, die durch das Maskensystem hindurch mit Wismut bedampft wurden. Über einem der Spots sind zwei Tunnelspitzen in BEEM-Konfiguration platziert.

#### ▪ **Direktstrom-(DC-)-Probenträger**

Ein weiteres neues UHV-Bauteil ist ein optimierter Probenträger für die Direktstromheizung von Halbleiterproben. Da die Umbaumaßnahmen am Nanoprobe eine Vergrößerung des Abstands zwischen Tunnelspitzenhalter und Probenoberfläche erforderten, wurde ein neuer Probenträger konzipiert. Darüber hinaus fallen im Vergleich zum kommerziellen Probenträger der Firma Omicron einige, die Positionierung der Tunnelspitzen erschwerende, Bauelemente wie Gewindestangen und Muttern weg. Zusätzlich ist die Fixierung von Waferstücken auf dem Träger deutlich vereinfacht. Sie müssen, sobald sie die richtige Größe haben, nur noch in den Träger hineingeschoben werden. Die Halbleiterproben werden präpariert, indem ein Strom direkt durch das Halbleitersubstrat geschickt wird. Dazu sind zwei galvanisch entkoppelte elektrische Kontakte nötig, damit der gesamte Strom durch die Probe fließt.





**Abbildung 32**

Neu konzipierter, direktstromheizbarer Probenträger; einzig die Haltewinkel überragen die Probenoberfläche um  $0.5\text{ mm}$ ; der Träger ermöglicht maximale Flexibilität zur Positionierung der Tunnelspitzen auf der Si-Oberfläche.

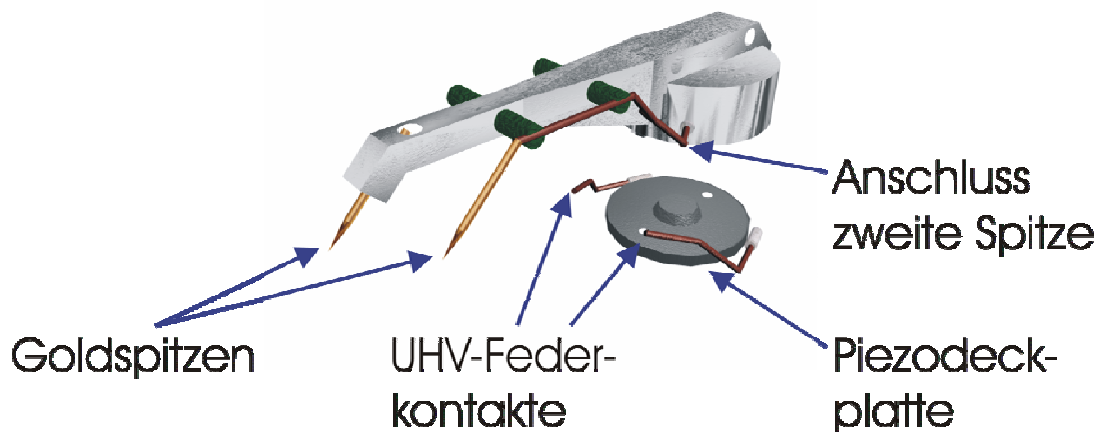
Abbildung 32 zeigt den neuen Probenträger. Grundplatte, Federelemente und aufmontierte Winkелеlemente bestehen aus Molybdän, um ein ausgasfreies Erhitzen bis zu  $1500\text{ K}$  zu ermöglichen. Die Entkopplung der beiden Kontakte erfolgt über ein in die Grundplatte eingelassenes Keramikplättchen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), so dass die beiden Winkel nicht im elektrischen Kontakt stehen. Nach Einsetzen einer Probe sind beide elektrisch über die Probe verbunden. Wird der Probenträger nun auf den Präzisionsmanipulator gesetzt, kann man zwischen der Grundplatte und einer Klammer, die den isoliert aufgetragenen Kontakt berührt, eine Spannung an die jeweilige Probe anlegen. Dabei berührt die Klammer des Manipulators eine Leiste auf dem isoliert aufgetragenen Winkelbauteil. Die Probenoberfläche ist abgesehen von den oberen, flachen Enden der beiden Winkel der höchste Punkt des Probenträgers. Das ermöglicht eine flexible Positionierung der Tunnelspitzen auf der Oberfläche.

Die Proben selbst werden über zwei Blattfedern von unten gegen die obere Begrenzung der Winkel gedrückt.

#### ▪ **Twin-Tip**

Am Nanoprobe beschäftigt sich ein Projekt mit der lateralen Leitfähigkeit durch Metallfilme. Um dabei die Strommessung eines auf die Probe aufgetragenen Stroms von der Spannungsmessung auf der Probe zu entkoppeln, bedient man sich einer Vierpunktmessmethode. Zur Vierpunktmessung auf leitenden Metallfilmen ist die Positio-

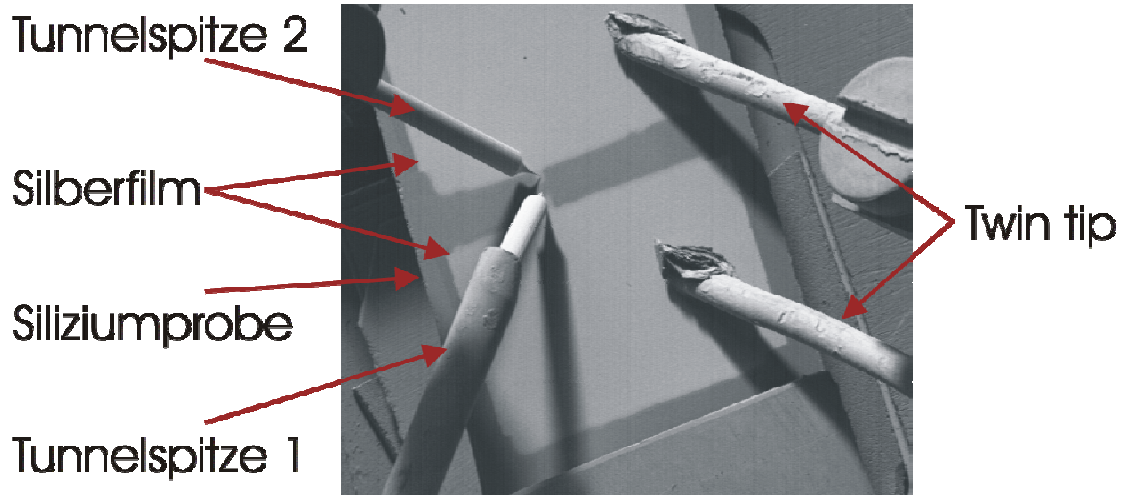
nierung von vier Kontakten auf einer Probe nötig. Da bei Lieferung des Nanoprobes jedoch nur 3 STM-Einheiten vorhanden waren, erfolgte die Konstruktion eines Zusatzkontaktes. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, waren nach dem Umbau der STM-Einheiten zusätzliche Kontakte an den Spitzenträgern vorhanden.



**Abbildung 33**

Zeichnung der neuen Twin-Tip. Sie vereinigt zwei isolierte Kontakte auf einem Spitzenträger.

Abbildung 33 zeigt die so genannte Twin-Tip. Ausgehend von dem kommerziellen Omicronprodukt befindet sich an der gewöhnlichen Stelle eine Gold-Tunnelspitze. Zusätzlich ist über einen zweiten elektrischen Kontakt ein weiterer Drahtarm, isoliert in einem Keramikröhrchen, am Spitzenträger befestigt. Liegen die Enden dieses Zusatzgolddrahtes und der Tunnelspitze in etwa gleicher Höhe zur Probe, so hat man zwei unabhängige, elektrische Kontakte. Diese kann man gleichzeitig mit der Probe in Kontakt bringen. Den Abstand zwischen den Spitzen definiert man bei der Konstruktion *ex situ*. Mit der Twin-Tip kann man einen Strom durch eine entsprechende Metallprobe schicken. Abbildung 34 zeigt eine SEM Aufnahme, bei der die beiden Spitzen im Experiment einen Silberfilm auf einem Siliziumsubstrat kontaktieren. Dabei ist der Silberfilm in diesem Fall wieder mit einer speziellen Schattenmaske aufgedampft, die zwei große Kontaktpads am Rand und einen dünnen Silbersteg in der Mitte produziert.



**Abbildung 34**

Ein Silberfilm wird mit Hilfe der Twin-Tip (rechts) kontaktiert, um einen Strom aufzuprägen. Zwei unabhängige Tunnelspitzen gewährleisten eine galvanisch entkoppelte Spannungsmessung auf dem Verbindungssteg zwischen den beiden Silberpads.

### **3.4 Spitzenpräparation**

Das wichtigste Bauteil eines Rastertunnelexperiments ist die jeweilige Tunnelspitze. Ihre Eigenschaften beeinflussen die alle Messwerte maßgeblich. Um eine möglichst hohe Auflösung zu erzielen, ist es wünschenswert, Spitzen zu erzeugen, an deren vorderster Stelle nur noch ein einzelnes Atom sitzt und deren leitende Eigenschaften wohl definiert sind. Während beim Nanoprobe bis zu drei Spitzen gleichzeitig in Gebrauch sein können, benötigt man zur Durchführung der BEEM-Experimente (Kapitel 2.2.2) nur zwei. Als Kontaktspitzen für den Metallfilm wurden Goldspitzen gewählt, da diese deutlich weicher sind als Wolfram und ein Durchstechen des sehr dünnen Metallfilms ( $3\text{nm}$ ) vermieden werden soll. Die Injektion der Elektronen im Rahmen der BEEM-Experimente erfolgt mit Wolframspitzen. Sie gewährleisten zusätzlich eine genügende mechanische Stabilität. Beide Spitzentypen wurden auf analogen Wegen präpariert:

1. elektrochemisches Ätzen an Luft, 2. Elektronenstoßheizen im UHV und 3. Feldemission vor einer Goldprobe.

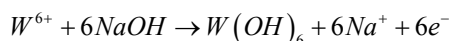
#### **Elektrochemisches Spitzenätzen**

Ein Wolframdraht wird in eine 3 molare Natronlauge getaucht. Dabei fungieren die Natronlauge als Elektrolytflüssigkeit und der Tunnelstromdraht als Anode. Ein ebenfalls in die Lö-

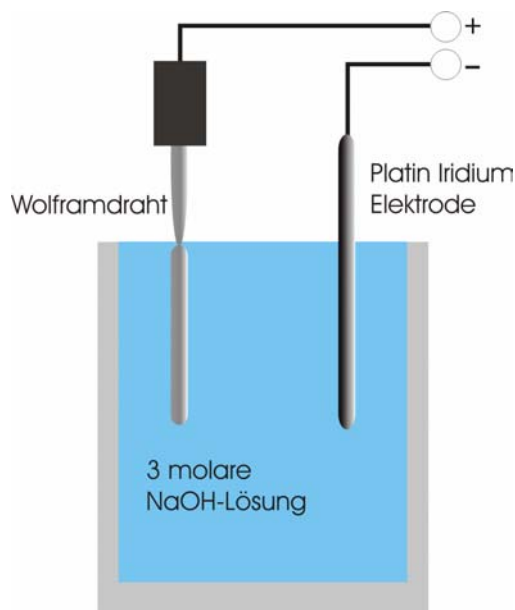
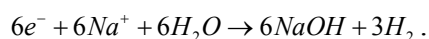
sung getauchter PtIr-Draht dient als Kathode. Nachdem man zwischen Anode und Kathode eine Spannung angelegt hat beginnt ein elektrochemischer Ätzprozess.

Die Reaktionen an Anode und Kathode lassen sich folgendermaßen darstellen:

Anode:



Kathode:



**Abbildung 35**

Ätzen von Tunnelspitzen; der zu ätzende Wolframdraht bildet die Kathode, der PtIr-Draht die Anode der elektrochemischen Ätzapparatur

Dadurch, dass der an der Anode entstehende Wolframhydridkomplex am Draht absinkt, schirmt er den unteren Teil des eingetauchten Drahts vor einem Ätzvorgang ab. Somit ist der Ätzprozess auf einen engen Bereich unterhalb der Lösungsoberfläche konzentriert, was zu einer Verjüngung der Drahts an dieser Stelle führt, bis er schlussendlich abreißt. Eine Abschaltautomatik stoppt zu diesem Zeitpunkt einen weiteren Ätzvorgang. Nach dem Ätzen spült man die Spitze mit Wasser ab, befestigt sie am Spitzenträger und schleust sie in die UHV-Anlage ein. Dort wird die Oxidschicht mittels Elektronenstoßheizung, wie in *Kapitel 3.1.1* beschrieben, entfernt.

Sobald die Tunnelspitze wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, transferiert man sie ins STM. Der letzte Präparationsschritt ist die Feldemission der Spitze. Dazu wird die Spitze, in diesem Fall vor eine Goldprobe (hier der Rand eines Au(111)-Einkristalls), bei Tunnelspannungen von ca.  $0.1\text{--}0.5\text{ V}$  in Tunnelabstand gebracht. Erhöht man die Tunnelspannung bei

konstantem Tunnelstrom sukzessive weiter, vergrößert die Regelung den Abstand Probe-Spitze. Ab einer Entfernung von einigen *Zehntel nm* deaktiviert man den Regelkreis. Durch weiteres Erhöhen des angelegten elektrischen Feldes erreicht man an der Spitze sehr hohe Feldstärken und es setzt Elektromigration ein. Diese säubert die Spitze, sorgt aber zusätzlich auch für eine plastische Ausarbeitung der Spitze. Nach Erreichen ausreichender mechanischer und elektrischer Stabilität ist die Durchführung eines Rastertunnelexperiments möglich.

Die Präparation der zur Kontaktierung genutzten Goldspitzen erfolgt nach analogen Schritten, wobei die Elektrolytlösung in diesem Fall eine Kaliumchloridlösung ist [Nam95].

## **3.5 Messdatenerfassung und –auswertung**

Zur Messdatenerfassung wurde zum größten Teil mit einem von P. Zahl entwickelten Programm namens GxSM [Zahl03] genutzt. Nur ein Teil der Spektroskopiedaten wurde zu Beginn noch mit einem, von B. Koslowski in unserer Arbeitsgruppe unter der Umgebung ASYST geschriebenen DOS-basierten Programm, namens Ultra aufgezeichnet. Zur Datenauswertung der STM-Bilder wurde auf die frei erhältlichen Software WSxM [WSxM] zurückgegriffen, für die Auswertung der Spektroskopiedaten hingegen auf Origin [Ori].

### **3.5.1 Spektroskopie**

Ultra ist ein auf dem Programmpaket ASYST aufgebautes Programm zur Datenerfassung und Ausgabe. Die Kommunikation mit dem Rechner geschieht über eine 12-Bit digital/analog Wandlerkarte. Ultra bietet die Möglichkeit, bis zu vier Kanäle gleichzeitig aufzunehmen. Ein Ausgabekanal gibt die variierende Tunnelspannung vor, während ein weiterer Kanal ein konstantes Signal an das Regelmodul geben kann, um die Regelung anzuhalten. Im Falle von BEES wird dies jedoch nicht gemacht. Stattdessen arbeitet man bei konstantem Injektionsstrom und die Regelung läuft weiter. Das Sollstromsignal für den Tunnelstrom wird dabei über ein externes Modul an das Regelmodul gegeben. Gegen Ende der Arbeit war es möglich auch mit der Messsoftware WsXM solche Spektroskopiedaten aufzunehmen.

### **3.5.2 Topografie<sup>11</sup>**

Die Messdatenerfassung der STM- und BEEM-Bilddaten erfolgt mit GxSM [Zahl03]. Es bietet die Möglichkeit der Datenerfassung für verschiedene Rastersondentechniken, wie STM, AFM und SNOM, aber auch zur Profilanalyse von SPA-LEED Daten. GxSM arbeitet mit der

---

<sup>11</sup> Erklärungen zu den Abkürzungen in diesem Absatz findet man im Abkürzungsverzeichnis.

Signal Ranger Karte zusammen, einer digital/analog Wandlerkarte (Signal Ranger SP2 SPM, SOFT DB). Da es ein linuxbasiertes Open Source Projekt ist, steht es jedem frei zur Verfügung und wird auch ständig von Nutzern gepflegt und stetig weiter verbessert. Zu seinen großen Vorteilen gehört u.a. die Flexibilität, die es ermöglicht bis zu acht Kanäle gleichzeitig aufzuzeichnen. Außerdem können die Daten jeweils für Vorwärts- und Rückwärtsrichtung aufgenommen werden. Des Weiteren bietet es die Möglichkeit, Bilder mit hoher Auflösung aufzuzeichnen, die lediglich von der PC-Konfiguration beschränkt wird. Zwar kann man auch ein digitales Regelsignal aus der Karte direkt an die Hochspannungsansteuerung der Piezos geben, dies wurde am Nanoprobe jedoch nicht genutzt, da die Signallaufzeiten in der Karte für die z-Regelung mit dem schnellen Minipiezo zu lang sind. Stattdessen wird weiterhin mit einem analogen Regelmodul gearbeitet.

### 3.5.3 Bildverarbeitung

Zur Auswertung der Topographie- und BEEM-Daten wird WSxM von Nanotec genutzt [WSxM]. Es zeichnet sich durch zahlreiche Funktionen zur Analyse und Bearbeitung von STM-Bilddaten, wie Ebenenabzug, Linienprofilen oder auch Fouriertransformation, aus. Das Bildschirmfoto in Abbildung 36 zeigt die Software im Einsatz.

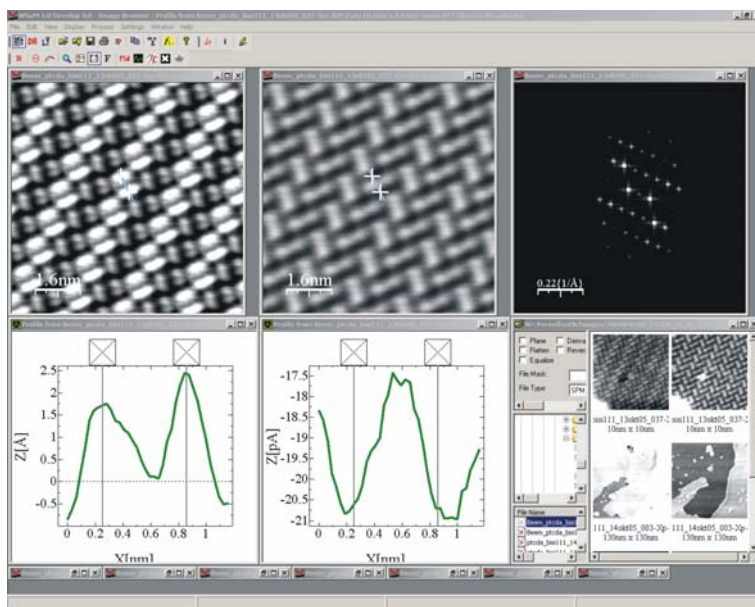
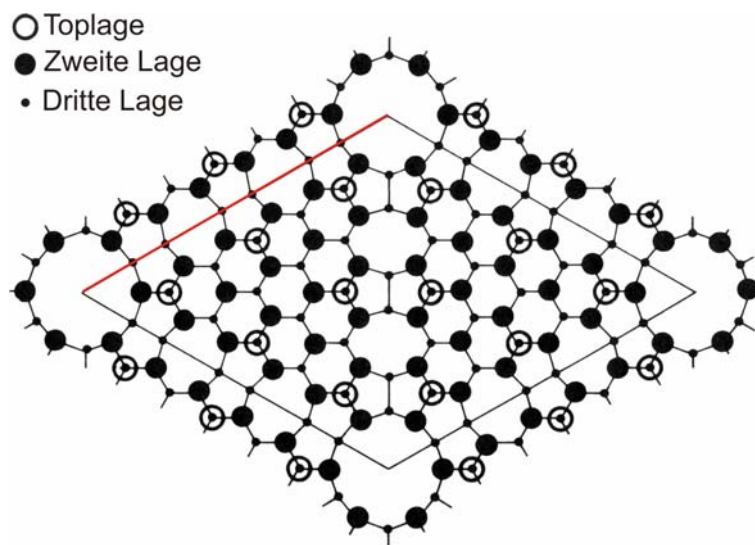


Abbildung 36

WSxM im Einsatz [WSxM]

### 3.5.4 Kalibrierung

Zur genauen Auswertung von STM-Daten ist eine Kalibrierung der scannenden Piezos nötig. Anhand einer Referenzprobe kann sowohl die laterale Auslenkung der Scanpiezos, als auch deren z-Hub kalibriert werden. Zur Kalibrierungsmessung nutzen wir einen Si(111) Einkristall, der so präpariert wurde (siehe Kapitel 5.1 Silizium), dass die Oberfläche eine so genannte (7x7) Rekonstruktion aufweist. Da diese Oberflächenrekonstruktion eine Einheitszellengröße von  $2.7\text{nm}$  aufweist und zusätzlich eine im RTM recht gut abbildbare z-Korrugation besitzt, eignet sie sich hervorragend zur Eichung der  $X$ - und  $Y$ - Richtungen der Scanpiezos. Die Kalibrierung des z-Hubs wird durch das Auswerten atomarer Stufen einer bekannten Oberfläche, z.B. ebenfalls dieser Si(111)-7x7 Oberfläche, erreicht. Zusätzlich wurden die Daten der z-Kalibrierung an den atomaren Stufen einer Au(111) Oberfläche verifiziert. Abbildung 37 zeigt die schematische Aufsicht auf die (7x7) Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche. Silizium besitzt eine Diamantstruktur mit einer Einheitszellengröße von  $0.54\text{ nm}$ . Die Si(111)-Oberfläche hat eine hexagonalen Struktur, wobei der Abstand zweier benachbarter Atome je  $0.54/\sqrt{2}\text{ nm} \approx 0.38\text{ nm}$  beträgt.

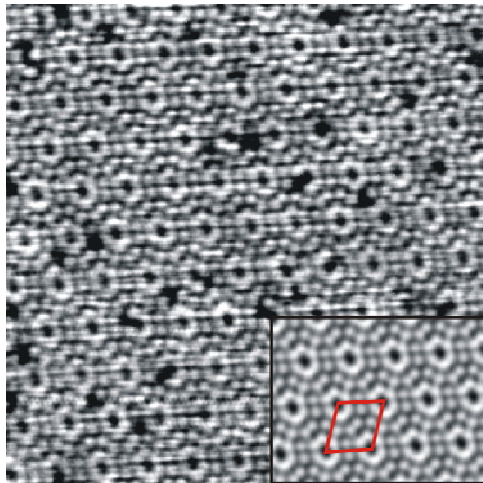


**Abbildung 37**

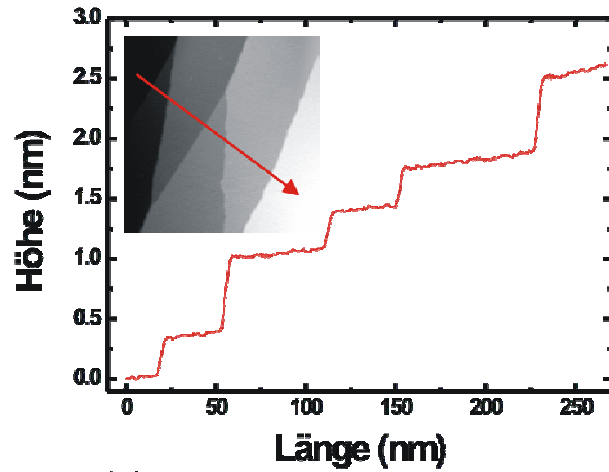
Oberflächenrekonstruktion der Si(111)-(7x7) Oberfläche aus [Zan88]. Größe der Einheitszelle (rot)  $0.24\text{ nm}$ .

Die Einheitszellengröße der (7x7) Rekonstruktion, auf die kalibriert wurde, beträgt  $7 \cdot 0.38\text{ nm} \approx 2.7\text{ nm}$ , die Höhe einer Silizium-(111)-Stufe im STM-Bild  $0.31\text{ nm}$  [Zan88]. Im Nanoprobe erzielte STM-Aufnahmen für die Kalibrierung sind Abbildung 38 dargestellt.





a)



b)

**Abbildung 38**

a) Atomar aufgelöste Struktur der Si(111)-7x7 Oberfläche ( $28 \times 28 \text{ nm}^2$ ). Der Ausschnitt unten rechts ist nach Mittelung der Einheitszellen entstanden. b) Linescan entlang der Linie im Inset ( $280 \times 280 \text{ nm}^2$ ). Dort ist eine gestufte Si(111)-7x7 Oberfläche abgebildet. Die Si-Terrassen erscheinen leicht schräg, da die Siliziumprobe relativ zur Scanebene geringfügig schief liegt.



## 4. Präparation und strukturelle Charakterisierung der Proben

### 4.1 Silizium

Das Material zur Konstruktion von Halbleiterbauelementen ist Silizium. Obwohl seit Jahren fieberhaft versucht wird z.B. Silizium-Germanium-Verbindungen aufgrund ihrer größeren Ladungsträgermobilität zu nutzen, bleibt Silizium wegen des einfacheren Handlings und der großen Effizienz beim Herstellungsprozess unabdingbar. Alle in dieser Arbeit genutzten Schottky-Dioden sind auf der Basis verschieden orientierter Siliziumeinkristalle aufgebaut. Diese Einkristalle sind Stücke von handelsüblichen Siliziumwafern (Abbildung 39b), wie sie auch in der Industrie z.B. für die Produktion von Solarzellen (Abbildung 39a) genutzt werden.



**Abbildung 39**

a) Polykristalline (links und mitte) und monokristalline Silizium-Solarzellen. b) Ein einkristalliner Si(100)-Wafer.

Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden als Substrate n-dotierte Siliziumeinkristalle benutzt, auf den dann die metallischen Deckelektrodenschichten aufgebracht wurden. Das so gebildete Zweischichtsystem formt die schon besprochene Schottkydiode.

Eine Besonderheit der hier genutzten Siliziumeinkristalle ist ein ohmscher Rückkontakt an der Unterseite der Proben. Dieser ist nötig, da der BEEM-Strom über den metallischen Probenträger abgegriffen werden muss, auf dem die Probe aufliegt. Ohne einen ohmschen Übergang an dieser Stelle läge eine zweite Schottky-Diode an der Kontaktstelle zum Probenträger vor. Dies würde den eigentlichen BEEM-Strom verfälschen.

---

Der ohmsche Rückkontakt wurde kommerziell vom Fraunhofer Institut durchgeführt. Über eine höhere Dotierung des Siliziumeinkristalls auf der Rückseite erreicht man einen ohmschen Übergang zum Probenträger.

Die Siliziumeinkristalle lagen in zwei verschiedenen Oberflächenorientierungen vor. Zum einen Si(111) mit einer n-Dotierung von  $1\text{--}10\ \Omega\text{cm}$  und zum anderen Si(100) mit einer Dotierung von  $2\text{--}5\ \Omega\text{cm}$ .

Um die polierte Oberfläche der Einkristalle nicht zu beschädigen, wurde sie vor der Implantation des ohmschen Rückkontakts nachoxidiert, so dass eine Oxidschicht von mehreren nm vorliegt. Zur Entfernung dieser sehr dicken Oxidschicht ist als erster Prozessschritt ein Ätzvorgang notwendig. Dazu wird das Substrat in Flusssäure gelegt, welche die Oxidschicht abträgt und die offenen Bindungen der Si-Oberfläche mit Wasserstoff (H) absättigt<sup>12</sup>. Zusätzlich sorgt dieser Vorgang für sehr plane Siliziumoberflächen, die eine sehr geringe Defektdichte aufweisen.

Anschließend wird die Probe auf den Probenträger montiert und in die UHV-Anlage transferiert, wo die weiteren Präparationsschritte erfolgen.

Mit Hilfe von Strahlungsheizung werden die Proben über zwölf Stunden bei  $500\ \text{K} - 1000\ \text{K}$  geheizt, wodurch die passivierende Wasserstoffschicht desorbieren sollte. Es wurden aber bereits Indizien gefunden, die den Verdacht auf Passivierungsrückstände erhärten [Mat05]. Das heißt, nach dem Bedampfen mit Metall befindet sich zwischen der Metall und der Siliziumoberfläche noch Restwasserstoff.

Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch einen zusätzlichen Präparationsschritt, dem so genannten Flashen. Dabei wird ein Strom direkt durch die Siliziumprobe geschickt. Abhängig von der Stromstärke kann man den Si-Einkristall jetzt auf bis zu  $1500\ \text{K}$  erhitzen.

Dabei geht man folgendermaßen vor: Man startet bei einer Basistemperatur von  $900\ \text{K}$  und erhöht rasch die Temperatur bis man einen Druckanstieg feststellt, um dann wieder zur Starttemperatur zurückzugehen. Diesen Vorgang wiederholt man so lange, bis man Temperaturen von ca.  $1500\ \text{K}$  erreicht ohne dass der Druck im Rezipienten von ca.  $5 \cdot 10^{-10}\ \text{mbar}$  auf mehr als  $2 \cdot 10^{-9}\ \text{mbar}$  ansteigt. Danach flasht man noch ca. *drei mal* bis auf  $1500\ \text{K}$  und kühlt die Probe anschließend auf Raumtemperatur ab. Im Falle von Si(100) erhält man nach dem Flashen eine atomar relativ flache Si(100)-Oberfläche, die bei Raumtemperatur eine (2x1)-Oberflächenrekonstruktion aufweist.

Beim Si(111) ist die Vorgehensweise leicht abgewandelt. Nach dem letzten Flashvorgang stellt man die Heizung nicht direkt aus, sondern reduziert die Temperatur vorerst auf ca.  $1200$

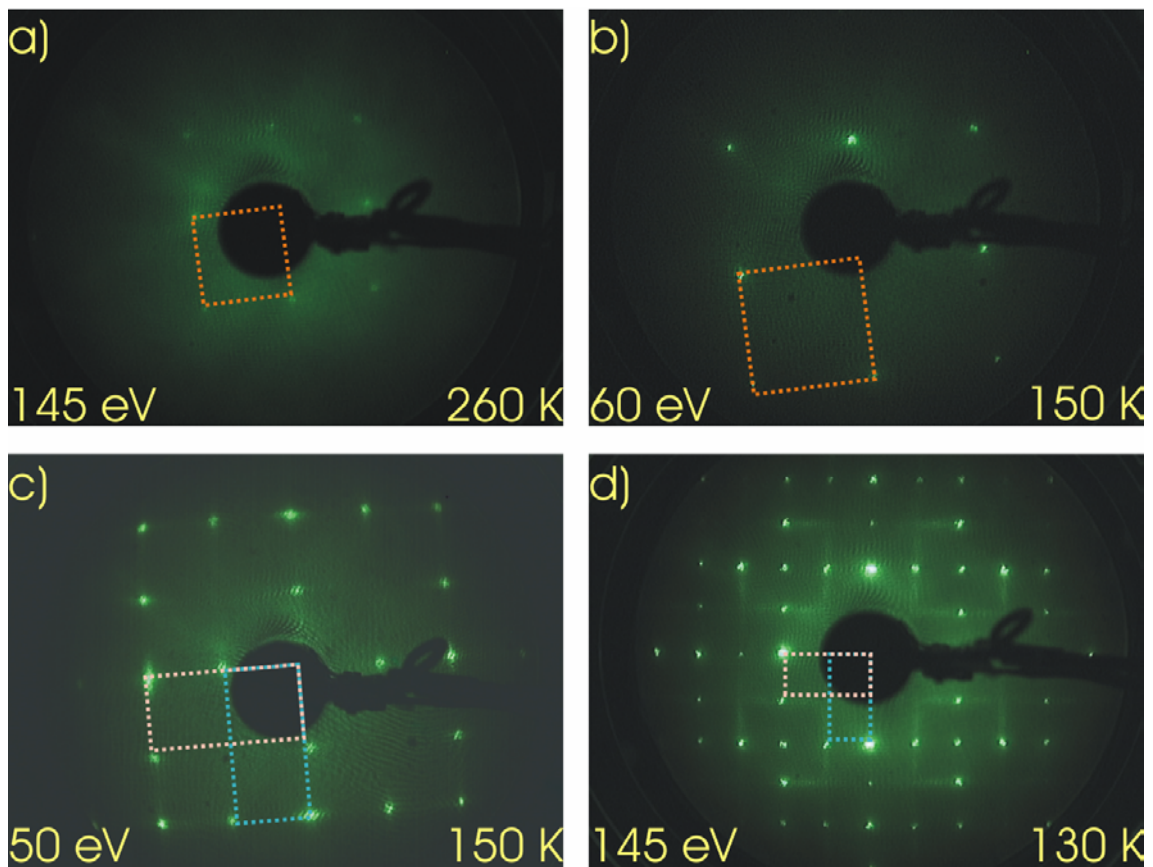
---

<sup>12</sup> Das Ätzen der Proben wurde von David Krix und Ramona Nünthel durchgeführt.

K. Ab diesem Zeitpunkt senkt man die Temperatur mit einer Rate von  $1\text{ K/s}$  weiter bis auf ca.  $900\text{ K}$ , da in diesem Temperaturbereich ein Phasenübergang zu einer  $(7\times 7)$ -Oberflächenrekonstruktion stattfindet. Ab  $900\text{ K}$  kann die Heizung aufgrund der Stabilität der  $(7\times 7)$ -Struktur deaktiviert werden. Während der Heizvorgänge wird der Probenträger durch eine Stickstoffkühlung gegengekühlt, um eine Desorption von Teilchen, also eine Druckerhöhung und damit verbundene Kontaminierung der Si-Oberfläche, zu vermeiden. Nach erfolgter Präparation kann die Struktur der Oberfläche im LEED-Bild (siehe Kapitel 3.1.1) verifiziert werden.

### Si(100)

Abbildung 40 zeigt die LEED-Bilder der beiden verschieden präparierten Si(100)-Substrate.



**Abbildung 40**

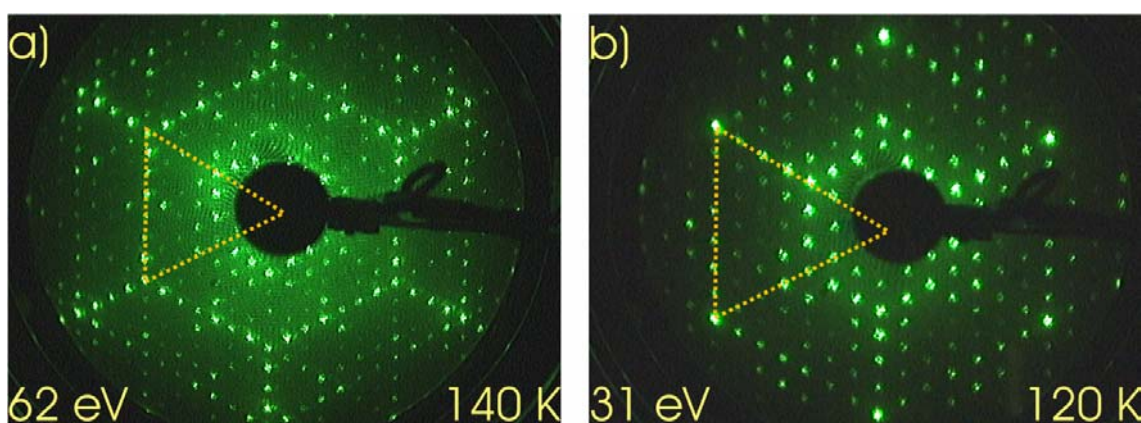
a) Beugungsgitter der H-passivierten Si(100)- $1\times 1$  Oberfläche und (b) nach leichtem Heizen auf  $400\text{ K}$ . c) Nach der Desorption des Wasserstoff durch Direktstromheizen auf  $1200\text{ K}$  formiert sich die  $(2\times 1)$ -Rekonstruktion. d) Nach flashen auf  $1500\text{ K}$  erkennt man bei  $130\text{ K}$  in Ansätzen die  $(4\times 2)$ -Rekonstruktion der Si-Oberfläche. Farbig markiert sind die Einheitszellen der Oberflächenrekonstruktionen. Die  $(2\times 1)$  und  $(4\times 2)$  Strukturen treten jeweils auch als um  $90^\circ$  rotierte Domänen auf.

Man erkennt für die ungeheizten und die leicht geheizten Proben die (1x1)-Struktur der Oberfläche (orange). Für die direktstromgeheizten Proben bildet sich eine (2x1)-Rekonstruktion (blau/beige), wobei jeweils zwei um  $90^\circ$  gegeneinander rotierte (2x1)-rekonstruierte Domänen auftreten [Voi97]. Bedingt durch den Fehlschnitt der Siliziumoberfläche besteht die Oberfläche aus Si(100) Terrassen und an jeder Stufenkante wechselt die Orientierung der (2x1)-Struktur. Ein weiteres Merkmal der Terrassen ist, dass die Stufen für die beiden Domänentypen, bei der die Dimerreihen parallel zur Stufenkante verlaufen, relativ gerade sind, während die anderen Stufenkanten unregelmäßig sind. Wird die Si(100)-2x1 Probe auf  $130 - 150\text{ K}$  heruntergekühlt, so tritt eine Phasenumwandlung zu einer (4x2)-Struktur auf. Dabei ist das Auftreten dieser Struktur stark von der jeweiligen Defektdichte der Si(100)-2x1 Oberfläche abhängig. Je geringer die Defektdichte ist, desto einfacher kann sich die (4x2)-Phase ausbilden. Das Auftreten der (4x2) Struktur zeigt, dass die präparierte Si(100) Oberfläche defektarm ist.

Die LEED-Reflexe der wasserstoffterminierten Oberflächen sind nur schwach zu sehen. Ein Grund könnte die geringere Heiztemperatur von ca.  $400\text{ K}$  sein, wodurch eventuell noch Adsorbate die Oberflächen verunreinigen.

### Si(111)

Die LEED-Bilder der auf  $1500\text{ K}$  geheizten Si(111) zeigen die bekannte (7x7)-Rekonstruktion mit den sechs Zusatzreflexen zwischen den Hauptreflexen erster Ordnung der (111)-Oberfläche (Abbildung 41). Auch hier ist die Intensität und Schärfe der LEED Reflexe der moderat geheizten Si-Oberfläche niedriger als im geflashten Fall.



**Abbildung 41**

LEED Aufnahmen der Si(111)-7x7 Oberfläche. Markiert ist die Einheitszelle der Si(111)-Struktur.

Schlussendlich wurden folgende verschiedene Si-Substrate präpariert:

- Si(100)-1x1:H
- Si(100)-2x1
- Si(111)-1x1:H
- Si(111)-7x7.

## **4.2 Epitaktische Silberfilme**

Die Präparation der Silberfilme erfolgt bei allen Substraten nach gleichem Schema. Zuerst wird die saubere Si-Probe auf ca.  $140\text{ K}$  heruntergekühlt. Dann hat man entweder eine Si(100)-4x2 oder einer Si(111)-7x7 Oberfläche vorliegen.

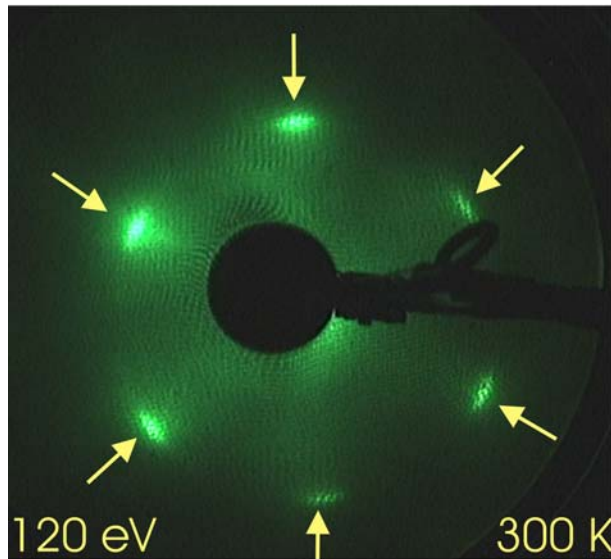
Anschließend wird bei einer Rate von ca.  $0.15\text{ nm/min}$  Silber aufgedampft. Der elektronenstoßgeheizte Metallofen ist in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Horn-von Hoegen<sup>13</sup> gebaut worden. Abhängig von der Aufdampfzeit wurden Schichten mit einer Dicke von  $2\text{-}5\text{ nm}$  erzeugt. Nach der Deposition von Silber bei ca.  $140\text{ K}$  sorgt ein langsames Auftauen der Probe auf Raumtemperatur für eine Ausheilung des Silberfilms. Das Resultat sind geschlossene, epitaktische Silberfilme in (111)-Orientierung mit einer Dicke von ca.  $10\text{-}15$  Monolagen (ML), die eine sehr geringe Oberflächenrauhigkeit aufweisen. Weitere Details zur Präparation von Ag(111) / Si(100) finden sich in [Hor95].

### **Ag / Si(111)**

In Abbildung 42 sieht man eine LEED-Aufnahme eines Ag(111)-Films, der auf einem Si(111)-7x7 Substrat präpariert wurde.

---

<sup>13</sup> Das Konzept des selbstgebauten e-Beam Ofens stammt von der Arbeitsgruppe Horn-von Hoegen, Universität Duisburg-Essen.

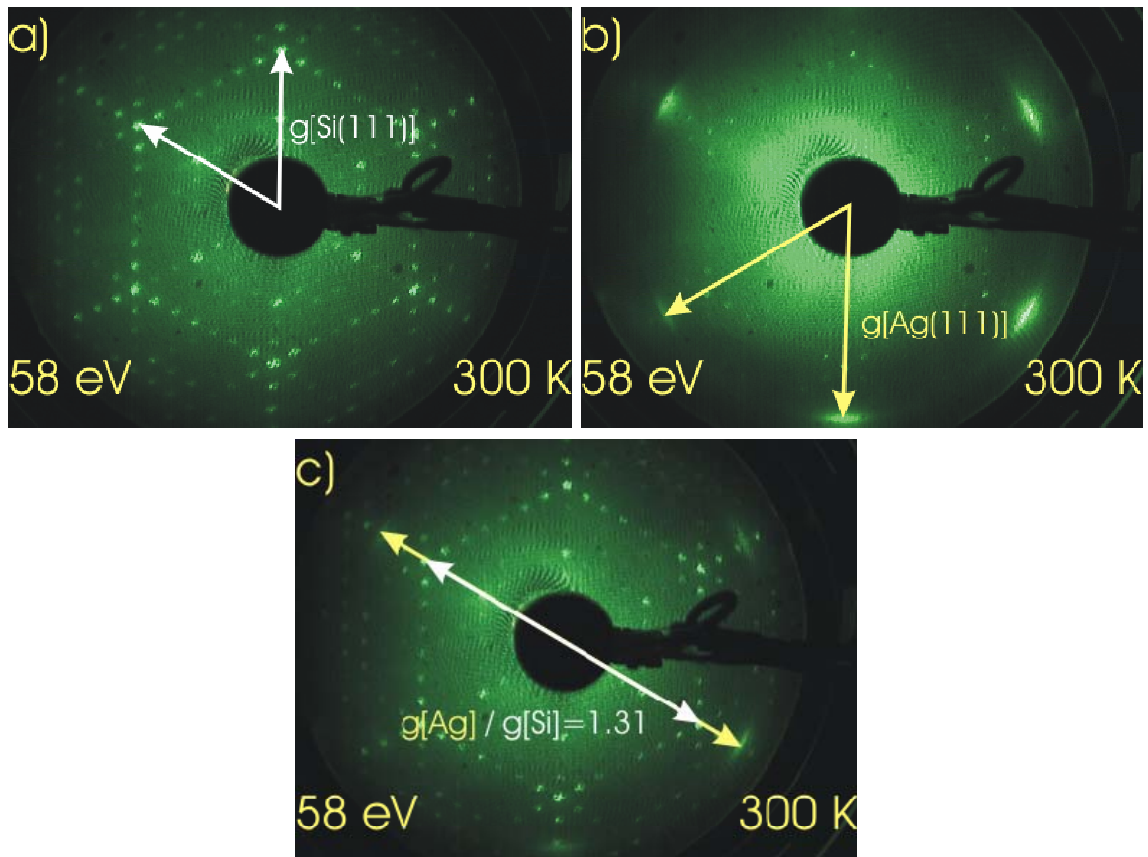


**Abbildung 42**

LEED-Aufnahme eines Ag(111)-Films auf einem Si(111)-7x7 Substrat. Markiert sind die länglich erscheinenden Reflexe des Ag(111) Films. Die Präparation fand bei  $140\text{ K}$  statt. Der Film ist bis auf Raumtemperatur annealt worden.

Das LEED-Bild des Silberfilms zeigt sechs Reflexe erster Ordnung, also einen geschlossenen epitaktischen (111)-orientierten Silberfilm. Die Reflexe des Siliziumsubstrats sind nicht mehr zu sehen. Entsprechend der Symmetrie des Substrats sind verschiedene, um  $60^\circ$  rotierte Ag-Domänen möglich. Das leicht längliche Erscheinungsbild der Reflexe spricht dafür, dass die Epitaxie nicht perfekt ist. Zwar ist der Film geschlossen, jedoch besteht er aus zusammengewachsenen (111)-orientierten Silberdomänen. Diese variieren bezüglich ihrer Orientierung relativ zum Substrat. Alternativ könnte es aber auch das Resultat einer zusätzlichen langwelligen Modulation der Silberoberfläche sein, um die Gitterfehlpassung am Interface abzubauen [Hor95]. Da hier teilweise mit dem Maskensystem gearbeitet wurde, ist es möglich, gleichzeitig die Silizium- und die Silber-Reflexe des reziproken Gitters zu sehen.



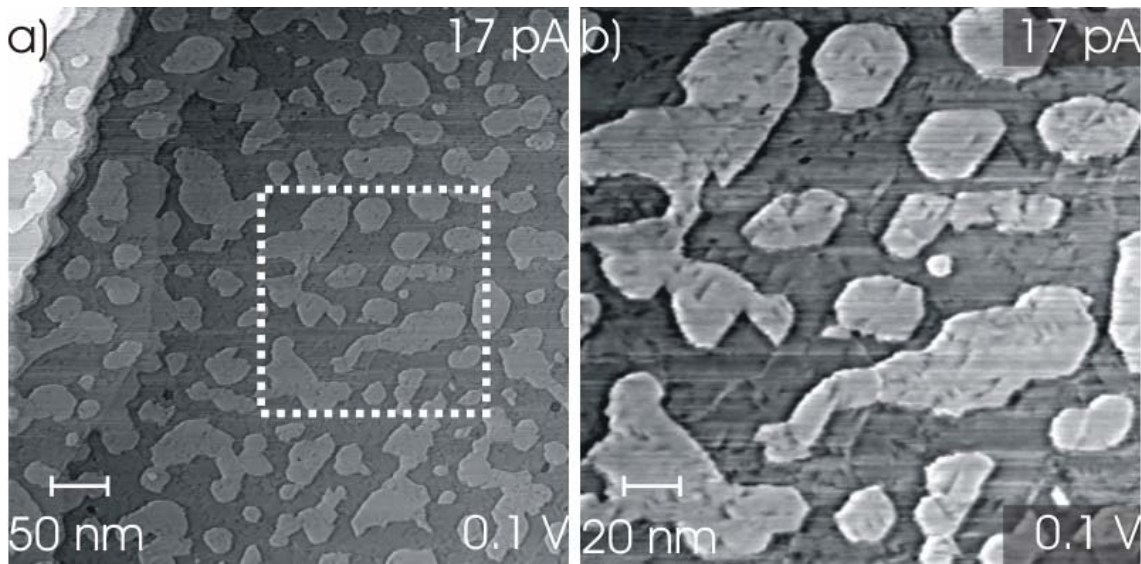
**Abbildung 43**

a) LEED-Muster der Si(111)-7x7-Oberfläche. b) Stärker fokussiert auf den Silberfilm. c) Gleichzeitige Aufnahme der Si(111)-7x7 und Ag(111) Struktur. Ein Vergleich der reziproken Gittervektoren liefert einen Faktor von 1.31 zwischen den Si- und Ag-Einheitszellen.

In der Bilderreihe in Abbildung 43 wurde die Position des Elektronenstrahls auf der Probe so verändert, dass man bei gleichen Parametern zuerst nur auf das Silizium, dann fast nur auf Silber und schlussendlich auf Silber und Silizium gleichzeitig fokussiert. Aus dem Vergleich der LEED-Strukturen kann man für den Silberfilm die Einheitszellengröße zu

$$a_{\text{Ag}(111)} = \frac{a_{\text{Si}(111)}}{1.31} = 0.29 \text{ nm}$$

bestimmen, was nahezu exakt dem Wert für die (111)-Oberfläche des Festkörperkristalls von  $0.289 \text{ nm}$  entspricht. Folglich beträgt die Verspannung  $0.350 \%$ . Die Anordnung der Silberdomänen auf der Oberfläche ist dabei allerdings mit einer Variation des Winkels behaftet, wie die LEED-Reflexe zeigen. Damit lässt sich auch die Topografie erklären, die man in den STM-Bildern sieht. Dort beobachtet man geschlossene Silberfilme, die auch auf den einzelnen Terrassen kleine Verwerfungen und Versetzungen aufweisen (Abbildung 44).



**Abbildung 44**

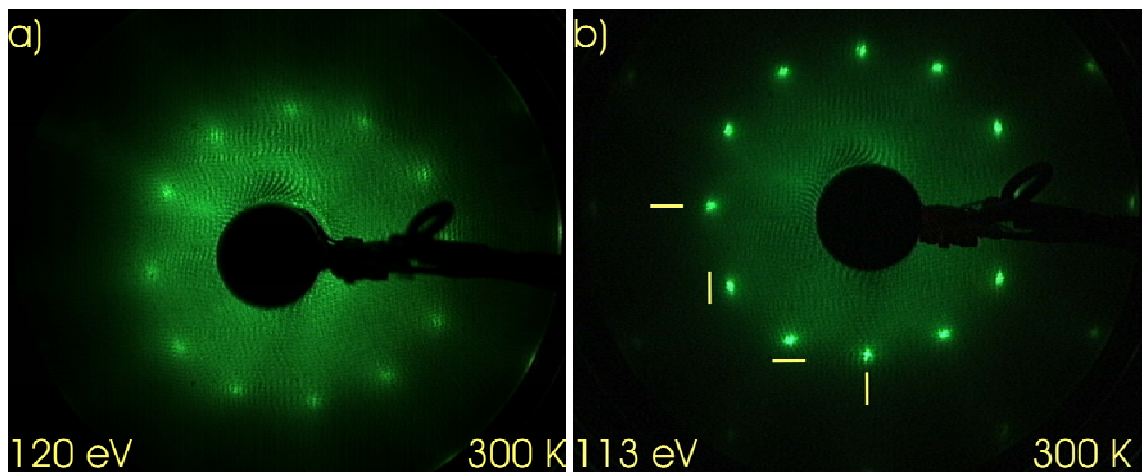
a)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $I_T = 17 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Spitze}} = 0.1 \text{ V}$ . Der Übersichtsscan zeigt einen epitaktischen Silberfilm. Oben links sieht man die unterliegenden Siliziumstufen. b)  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ,  $I_T = 17 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Spitze}} = 0.1 \text{ V}$ ; Zoom auf den markierten Bereich aus a). Obwohl die Korrugation des Films nur eine atomare Silberlage beträgt, weisen die Silberterrassen viele Fehlstellen und Versetzungen auf.

Dabei ist die Höhendifferenz zwischen den Terrassen nur eine atomare Lage Silber. Die oben links im Bild zu erkennende Stufung rührt vom unter dem Silberfilm liegenden Siliziumsubstrat her. Weitere Analysen der STM-Bilder haben gezeigt, dass die Silberdomänen die Substratstufen kaum überwachsen. Kurz nach einer Stufe beginnt eine neue Silberdomäne.

### **Ag / Si(100)**

Leicht unterschiedlich sieht die Situation auf dem (100)-orientiertem Substrat aus. Dort zeigt das LEED-Bild nach dem Aufdampfen zwölf Reflexe erster Ordnung des Silberfilms (Abbildung 45).



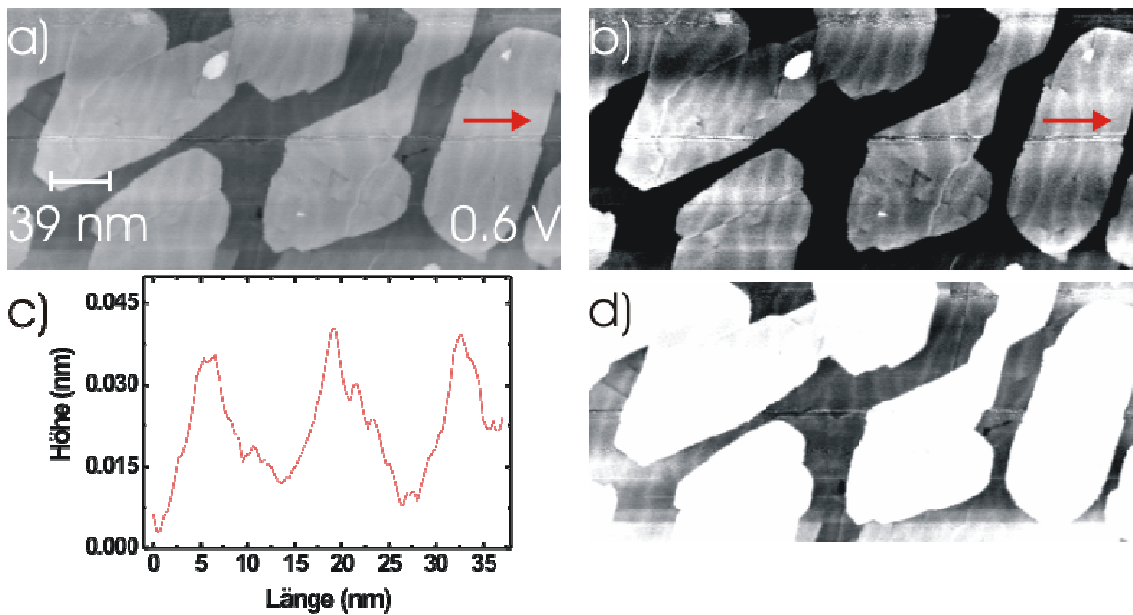


**Abbildung 45**

- a) LEED Bild des Ag(111)-Filmes, wobei das Si(100) Substrat nur auf 1200 K geheizt wurde.
- b) LEED Bild des Ag(111)-Films, wobei das Si(100)-2x1 Substrat vor dem Aufdampfen auf 1500 K geflasht wurde. Die Reflexe sind schärfer und erscheinen abwechselnd in eine andere Richtung länglich, verdeutlicht durch Striche neben den Reflexen im IV. Quadranten. Am äußersten Rand erkennt man Reflexe höherer Ordnung.

Eine Erklärung dafür ist, dass das Substrat, wie oben bereits erwähnt, aus zwei um  $90^\circ$  rotierten (2x1)-Domänen (bzw. (4x2)) besteht. Bei [Voi97] kann man sehen, dass diese Domänen von einer atomaren Siliziumstufe zur nächsten stets abwechselnd auftreten. Auf jeder dieser Domänen wachsen nun (111)-orientierte Ag-Domänen, die sich an den Domänengrenzen des Substrats, also den Si-Stufen, treffen [Hor95]. Das LEED-Bild zeigt die Superposition von zwei um  $90^\circ$  zueinander rotierten Typen von Ag-Domänen. Daraus resultieren die zwölf beobachteten LEED-Reflexe. Zusätzlich erscheinen die Reflexe leicht länglich, wobei eine Erklärung die Arbeit von Horn-von Hoegen [Hor95] liefert. An der Oberfläche tritt eine langwellige Ondulation auf. Sie ist das Resultat von Spannungsfeldern, die sich im Kristall auf Grund der Gitterfehlanpassung am Interface aufbauen. Diese Ondulation bewirkt eine Aufspaltung der LEED-Reflexe. Da das genutzte LEED diese Aufspaltung nicht auflösen kann, erscheinen die Reflexe länglich verzerrt.

Nach *in situ* Transfer ins STM konnte dort die hohe Qualität der präparierten Silberfilme verifiziert werden (Abbildung 46).



**Abbildung 46**

$320 \times 150 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}} = 0.6 \text{ V}$ . a) Ag(111)-Film auf einem Si(100)-2x1 Einkristall. Die Korrgation von dunkel nach hell beträgt maximal zwei atomare Ag-Stufen. c) Linescan im markierten Bereich mit der langwelligigen Oberflächenondulation. In b) und d) sieht man denselben Ausschnitt mit angepassten Kontrasten, um die Ondulation der Oberfläche im Bild hervorzuheben.

Bei der Ag(111) / Si(100)-(2x1) Probe sieht man sehr gut die Oberflächenondulation mit einer Periodizität von ca.  $13 \text{ nm}$ . Es ist zu erwähnen, dass die Qualität der Ag-Filme auf einem Si(100)-Substrat höher ist, als auf den Si(111) Proben. Wie Horn-von Hoegen gezeigt hat, ist der resultierende Mismatch zwischen dem Ag(111)-Film und der Si(100)-Oberfläche in  $[011]$  bei nur  $2.2 \%$ , während er in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung sogar nur  $0.36 \%$  beträgt [Horn95].

Als Anmerkung bleibt hinzuzufügen, dass die auf den moderat geheizten Proben präparierten Silberfilme kein LEED-Bild ergaben. Die STM-Bilder hingegen zeigen eine kristalline Charakteristik bei einer relativ hohen Oberflächenrauigkeit. Zusätzlich tauchen viele Löcher auf, die beinahe die Tiefe der Schichtdicke haben. Der Silberfilm besteht somit zwar aus kristallinen Silberdomänen; diese sind jedoch relativ klein und weisen verschiedene Oberflächenorientierungen auf, so dass man im LEED keine Vorzugsorientierung erkennen kann.

Daraus ergibt sich für die Anwendung der Silber / Silizium-Dioden, dass man für die geflashten Substrate eine Oberfläche von höherer Güte erhält, als für die ungeflashten Si-Proben.

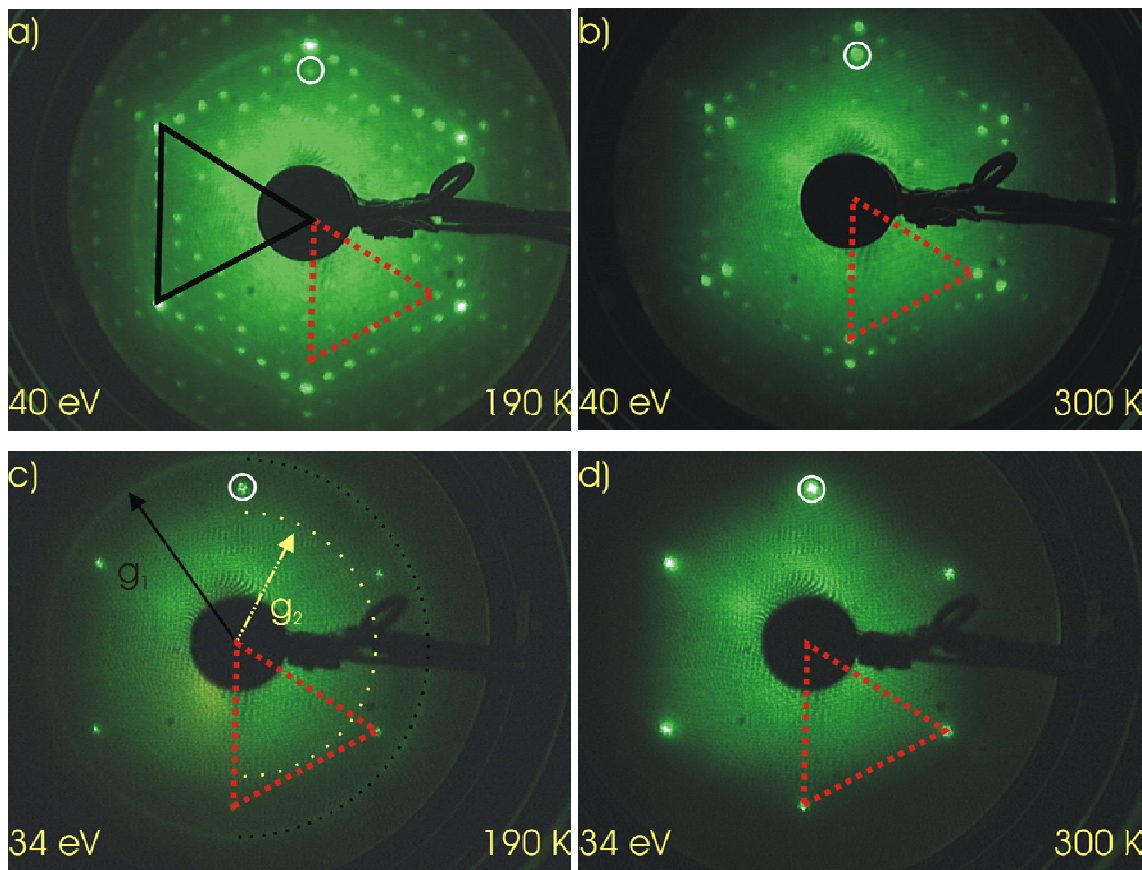
### 4.3 Epitaktische Wismutfilme

Die oben besprochenen Silberfilme bieten eine nahezu ideale Grundlage, um elementare Prozesse des elektronischen Transports zu untersuchen. Die Filme besitzen eine projizierte Bandlücke in (111)-Richtung. Da alle Filme mit (111)-Orientierung aufwachsen, besteht folglich ein Verbot von Zuständen mit einer  $k_{||}$  Komponente gleich Null. Das heißt, eine senkrechte Injektion von Elektronen ist nicht möglich. Da bei einem Tunnelprozess jedoch bevorzugt mit  $k_{||}=0$  injiziert wird, ist dieses System eher ungeeignet. Besonders im Hinblick auf die Injektion von ballistischen Elektronen ist mit einer stark verminderten Ausbeute zu rechnen. Eine Alternative war, ein anderes Metall zu nehmen, das Zustände in der Nähe des Gammapunkts besitzt. Ein solches Material ist Wismut [Ast01]. Mit seiner geringen Ladungsträgerdichte und der langen Fermi-Wellenlänge ist es seit langem ein Modellsystem zur Analyse von Quanteneffekten beim elektrischen Transport [Smi64].

Für die Präparation der Wismutschichten wird analog zu den zuvor beschriebenen Silberfilmen verfahren. Man beginnt ebenfalls mit einem auf  $140\text{ K}$  gekühltem Si-Substrat, bevor es mit Wismut bedampft wird.

#### Bi / Si(111)

Bi/Si(111) Proben wurden auf einem geflashten Si-Substrat präpariert. Das System Bi/Si(111)-7x7 stellt ein bereits gut untersuchtes System dar. So berichten Nagao et al. in mehreren Veröffentlichungen [Nagao04, Nagao00, Nagao05] vom Wachstum epitaktischer Wismutfilme für Schichtdicken zwischen einer und mehr als sechs Monolagen. Eine Monolage entspricht einer atomaren Wismutdoppellage. Ausgehend von diesen Referenzen wurden  $3\text{-}4\text{ nm}$  dicke Wismutfilme im Nanoprobe präpariert.  $3\text{-}4\text{ nm}$  entsprechen bei einer Stufenhöhe von  $0.39\text{ nm}$  für eine Bi-Doppelstufe einer Schichtdicke von ca.  $8\text{-}10$  Monolagen (ML). Im Gegensatz zu den Arbeiten von Nagao fand die Präparation im Nanoprobe bei einer tiefen Temperatur von  $130\text{ K}$  statt, um die Nukleation von drei dimensional Wismutinseln abschließen zu können. Anschließend wurden nun  $3\text{ nm}$  Wismut aufgedampft. Die Aufdampftrate betrug dabei ca.  $0.15\text{ nm/min}$  bei einer Dauer von ca.  $20\text{ min}$ . Direkt nach dem Aufdampfen aufgenommene LEED-Bilder zeigen dabei die gleichzeitig aufgenommenen LEED-Spots der (7x7)-Rekonstruktion der Silizium-Substrats (Abbildung 47).



**Abbildung 47**

a), b) LEED-Bilder der Bi/Si(111)-7x7 Probe in einem Bereich, wo der LEED Spot größer ist als die bedampfte Fläche. Bei 140 K tritt ein Ring mit Radius  $g_l$  auf, der bei Raumtemperatur nahezu verschwunden ist (b). Die Intensität der Spots bei  $6/7 g_{Si}$  ist größer geworden, sie sind dem Bi(111) zuzuordnen. c) Auf einem großflächig bedeckten Bereich sind die Si-Spots nicht sichtbar. Ein zweiter Ring mit geringerem Radius  $g_2$  ist sichtbar. erkennt man die Bi(111) Reflexe. d) Deren Intensität hat bei Raumtemperatur zugenommen und die Ringe sind verschwunden.

Die Position des (01)-Reflexes der Bi(111)-Oberfläche ist je mit einem Kreis markiert.

Die Siliziumspots zu sehen, weil der Spot der LEED-Gun auf der Probe größer ist, als der durch eine Maske aufgedampfte Wismutbereich. Zusätzlich zu den Siliziumspots sieht man bei 130 K einen prominenten Ring mit Radius  $g_l$ , der dem aufgetragenen Wismutfilm zuzuordnen ist. Der Radius des Rings ist leicht größer als der Abstand des (01)-Spots des Si(111) Substrats. Entsprechend anderen Veröffentlichung [Nag04, Kam05] entspricht der Radius des Ringes einer pseudo-kubischen Bi(110)Struktur. Das Auftreten des Rings kann dabei folgendermaßen erklärt werden:

Bei tiefer Temperatur besteht der Wismutfilm aus vielen einzelnen Clustern, die statistisch zum Substrat orientiert verteilt sind. Diese Cluster haben eine Struktur entsprechend der

Bi(110)-Oberfläche. Die Mittelung über alle möglichen Cluster erzeugt die ringähnliche LEED-Struktur.

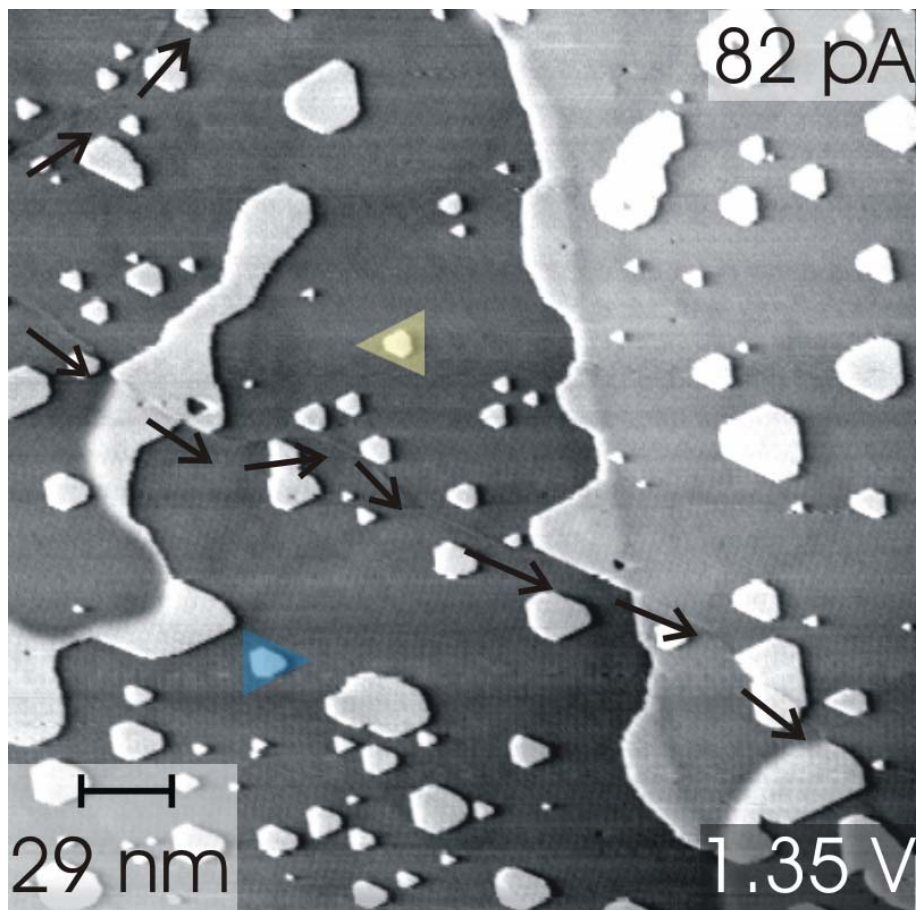
Zusätzlich zu den beiden Ringen sieht man, dass die LEED-Reflexe bei 6/7 der (01)-Reflexe etwas mehr Intensität haben. Vergleicht man die LEED-Bilder mit Bildern, bei denen der Wismutfilm ohne Maske aufgedampft wurde, so lässt sich auch diese Intensitätserhöhung dem Wismutfilm zuordnen. Es scheint Bereiche auf der Oberfläche zu geben, die die Bi(110)-Struktur aufweisen. Diese Phase ist aber nicht temperaturstabil. Erhöht man die Temperatur der Probe, so verblasst mit steigender Temperatur der Ring, bis er bei 300 K so gut wie verschwunden ist (Abbildung 47). Gleichzeitig werden die sechs Bi(111)-Spots heller und erscheinen ab einer Temperatur von 190 K derart, dass der Großteil der LEED-Intensität in diesen Spots liegt. Damit erhält man für die Gitterkonstante des hexagonalen Bi(111)-Films einen Wert von  $0.4480\text{ nm}$ , was einer Kompression von 1.3 % gegenüber dem Bulkwert von  $0.45\text{ nm}$  entspricht [Möni05]. Es besteht somit eine sehr gute Anpassung der Gitterkonstanten der beiden Materialien aufeinander.

Beim Auftauen des Bi-Films auf Raumtemperatur hat ein struktureller Phasenübergang von der pseudo-kubischen (110)-Struktur zur hexagonalen (111)-Wismutstruktur stattgefunden. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Nagao et al. überein [Nag04]. Dort wurde in RHEED-Messungen zusätzlich gezeigt, dass auch innerhalb des Wismutfilms eine hohe Kristallinität besteht. Durch das kommensurable Wachstum des hexagonalen Bi(111)-Films auf dem ebenfalls hexagonalen Silizium(111) hat man eine nahezu ideale, einkristalline Probe vorliegen. Bis zum Auftauen auf Raumtemperatur ist der Film ausgeheilt.

Da diese Filme von hoher Qualität sind, wurden sie bereits im Rahmen von Femtosekunden-Röntgen-Experimenten benutzt, um die Phasenumwandlung in Festkörpern auf einer Zeitskala von  $10^{-14}\text{ s}$  bis  $10^{-12}\text{ s}$  zu untersuchen [Sok03].

STM-Messungen im Nanoprobe belegen die hohe Qualität der präparierten Wismutfilme. Abbildung 48 zeigt einen Übersichtsscan der Oberfläche.





**Abbildung 48**

$290 \times 290 \text{ nm}^2$ . Bi auf Si(111)-7x7, Die Höhendifferenz des Übersichtscans beträgt ca. 2 atomare Doppelstufen Bi. Die Pfeile indizieren schwach zu erkennende Korngrenzen des Bi-Films. Diese Korngrenzen werden durch einen Wechsel der Orientierung der hexagonalen Bi-Inseln um  $180^\circ$  als solche bestätigt (blaues bzw. gelbes Dreieck).

### **Bi / Si(100)**

In einer zweiten Messreihe wurde Wismut auf (100)-orientierten Siliziumoberflächen aufgebracht. Teile dieser Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [Bob07].

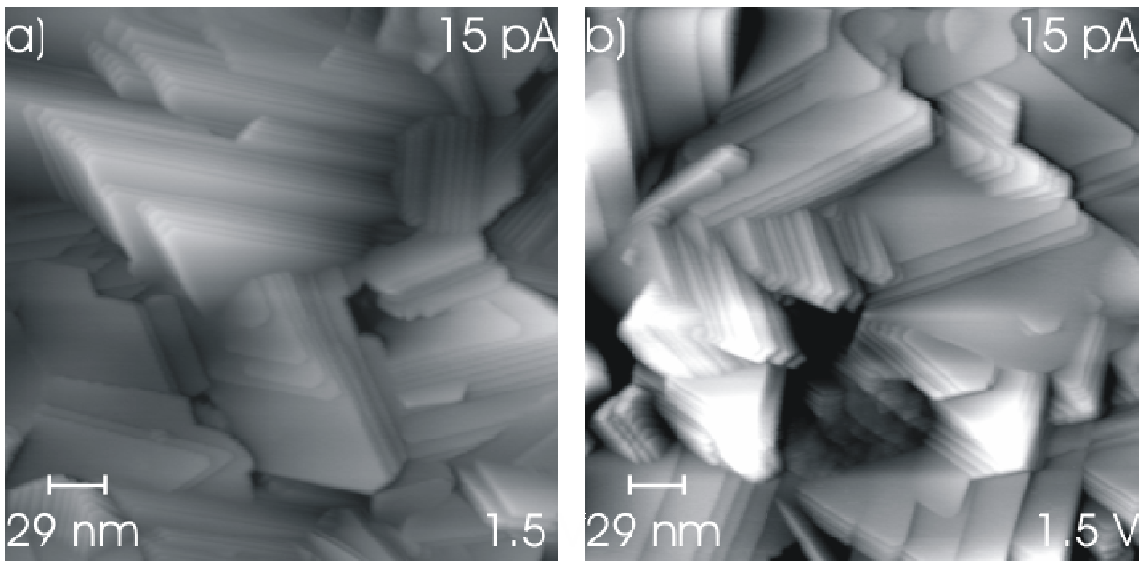
Beim Wechsel der Substratorientierung spielt die elektronische Struktur der Si(100)-Oberfläche eine wichtige Rolle. Si(100) besitzt im Gegensatz zu Si(111)-7x7 ein Leitungsbandminimum am Gammapunkt. Für dieses System [Fra95] gibt es bedeutend weniger Publikationen im Bereich ultradünner Filme als für Bi/Si(111)-7x7. Eine relativ frühe Veröffentlichung stammt aus dem Jahr 1981 von Kawazu et al. [Kaw81]. Dort wurden die anfänglichen Adsorptionsprozesse von Wismut auf Si(100) mit LEED und Auger Elektronen Spektroskopie (AES) untersucht. Sie konnten zeigen, dass es für Wismut zwei Adsorptionszustände gibt. Einer ist eine zwei-dimensionale erste Phase, die bei einer Bedeckung unter einer Monolage

in Sättigung geht. Der andere ist eine dreidimensionale zweite Phase, die hingegen nicht in Sättigung geht.

Es konnte beobachtet werden, dass die Anzahl an Wismutatome in der ersten Phase kritisch von der Depositionstemperatur abhängt und mit sinkender Temperatur steigt. Aus diesem Grund wählten wir für unsere Experimente eine niedrige Depositionstemperatur von ca.  $140\text{ K}$ . Eine STM-Studie von Naitoh et al. [Nai97] zeigte, dass Wismut bei einer Temperatur von  $700\text{ K}$  einen Film mit einer diamantähnlichen Struktur mit einer Dicke von mehr als 2 Monolagen bildet. Bei weiterem Heizen auf ca.  $800\text{ K}$  fanden sie nach der Desorption von Wismut eine zusätzliche Phase, bei der das Wismut lineare Ketten bildet. Diese Beobachtung wurde von mehreren Arbeitsgruppen aufgegriffen, indem atomar perfekte Wismutketten (Nanowires) durch Desorption von Wismut präpariert wurden [Mik99].

#### **Bi Si(100)-1x1:H**

Die Präparation ultradünner Wismutfilme auf Si(100) fand bei uns analog zu den bislang vorgestellten Metall/Si Systemen statt. Zusätzlich wurde hier versucht, Wismut auch ohne einen Flashprozess auf ein Si(100)-1x1:H aufzuwachsen. Bei einer Temperatur von  $130\text{ K}$  findet man keine Bi-LEED-Reflexe. Selbst sukzessives Aufheizen der Probe bis auf  $400\text{ K}$  konnte keine LEED-Reflexe erzeugen. Den Grund zeigt die STM-Analyse der Filme. So sieht man in Abbildung 49 die dreidimensionale Kristallstruktur des aufgetragenen Wismutfilms. Die mosaikähnliche Struktur zeigt unabhängige voneinander auf der Siliziumoberfläche gewachsene Wismutkristalle.



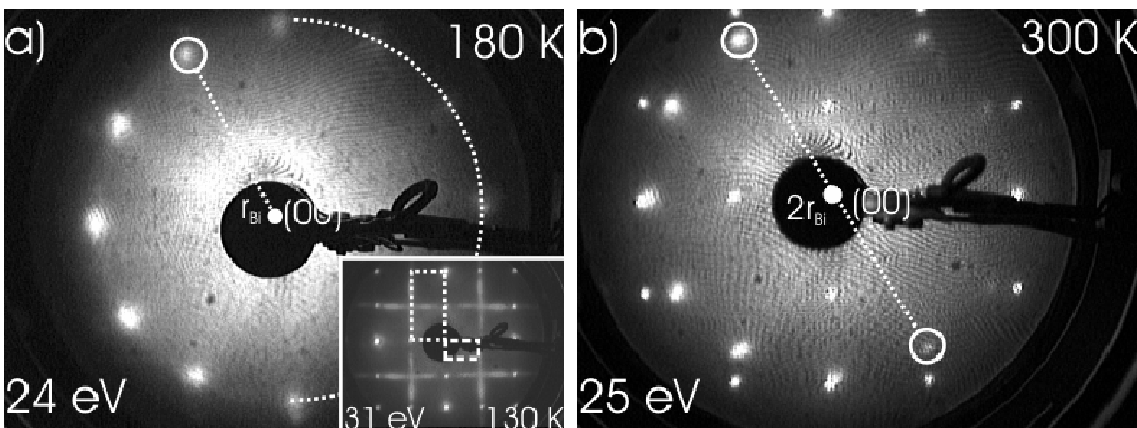
**Abbildung 49**

$200 \times 200 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}}=1.5 \text{ V}$ ,  $I_{\text{tunnel}}=15 \text{ pA}$ . Bi auf H passiviertem Si(100)-1x1: die Bilder zeigen repräsentative Topografiebilder der Oberfläche an verschiedenen Stellen auf der Oberfläche.

Da eine solche Probe ein zu komplexes System zur Analyse elementarer Transportprozesse darstellt, wurde wieder auf ein geflashtes Si(100)-Substrat zurückgegriffen.

### Bi Si(100)-2x1

Während des Aufdampfens wurde der Si(100)-2x1 Einkristall auf  $140 \text{ K}$  gekühlt. Das LEED-Bild nach dem Aufdampfen zeigt den (00)-Spot im Zentrum und zwölf Bi-Spots erster Ordnung. Dies ist ein Indiz für die hexagonale Bi(111)-Oberfläche. Einen Ring wie bei Bi/Si(111)-7x7 kann man schwach (bei  $180 \text{ K}$ ) erkennen (Abbildung 50a).



**Abbildung 50**

a) LEED Bild nach dem Aufdampfen von Bi, bei  $24 \text{ eV}$  und  $180 \text{ K}$ . Die zwölf Bi(111) und eine Ringstruktur mit

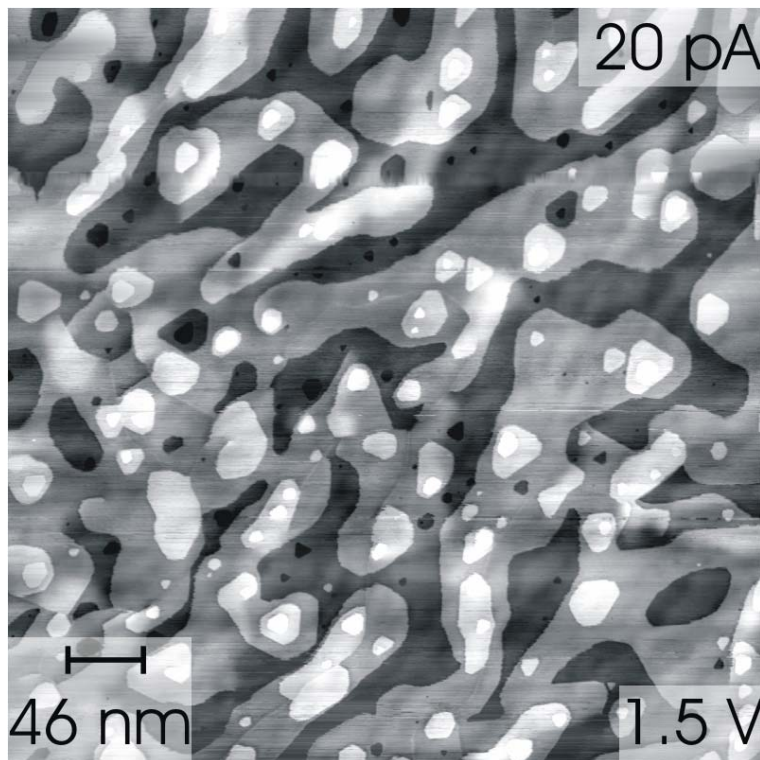


Radius  $r_{\text{Bi}}$  sind zu erkennen. Das Inset zeigt eine LEED Aufnahme der Si(100)-2x1 Oberfläche kurz vor dem Aufdampfen b) LEED Bild nach Auftauen auf Raumtemperatur bei 25 eV Elektronenenergie. Der Elektronenstrahl trifft gleichzeitig auch unbedeckte Bereiche der Siliziumoberfläche.

Für die Erklärung der zwölf Bi-Spots sei auf die Ag/Si(100) Proben im Abschnitt Ag/Si(100) verwiesen. Im Gegensatz zur Situation bei Bi/Si(111)-7x7 ist der Radius des beobachteten Rings so groß, dass er auf den LEED-Spots der Bi(111)-Schicht liegt. Dies bedeutet, dass innerhalb der anfänglich auf der Oberfläche verteilten Wismutcluster die atomaren Abstände die gleichen sind, jedoch bereits den Abständen in den hoch geordneten Domänen entsprechen. Der Ring verschwindet wieder beim Ausheilen der Probe auf Raumtemperatur, wohingegen die zwölf Bi-Spots schärfer werden. Dies lässt schlussfolgern, dass die Transformation von statistisch auf der Siliziumoberfläche verteilten Wismutkörner zur epitaktischen, geschlossenen Schicht thermisch induziert ist.

Da auch hier mit Schattenmasken gearbeitet wurde, kann man den Spot der LEED-Gun wieder so positionieren, dass man gleichzeitig die Siliziumspots sieht (Abbildung 50b). Das lässt einen genauen Vergleich der Strukturen zu. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen stimmen die absoluten Werte der Einheitsvektoren der reziproken Gitter der Bi(111)-Schicht und des Si(100)-2x1-Substrats überein. Daher kann die Gitterkonstante des Bi(111) Films im Realraum zu  $0.443 \text{ nm}$  bestimmt werden. Damit ist der Bi(111)-Film gegenüber dem Bulkwert von  $0.454 \text{ nm}$  um 2.4 % komprimiert. Die Verspannung ist folglich größer als im Fall von Bi/Si(100) (dort 1.3 %).

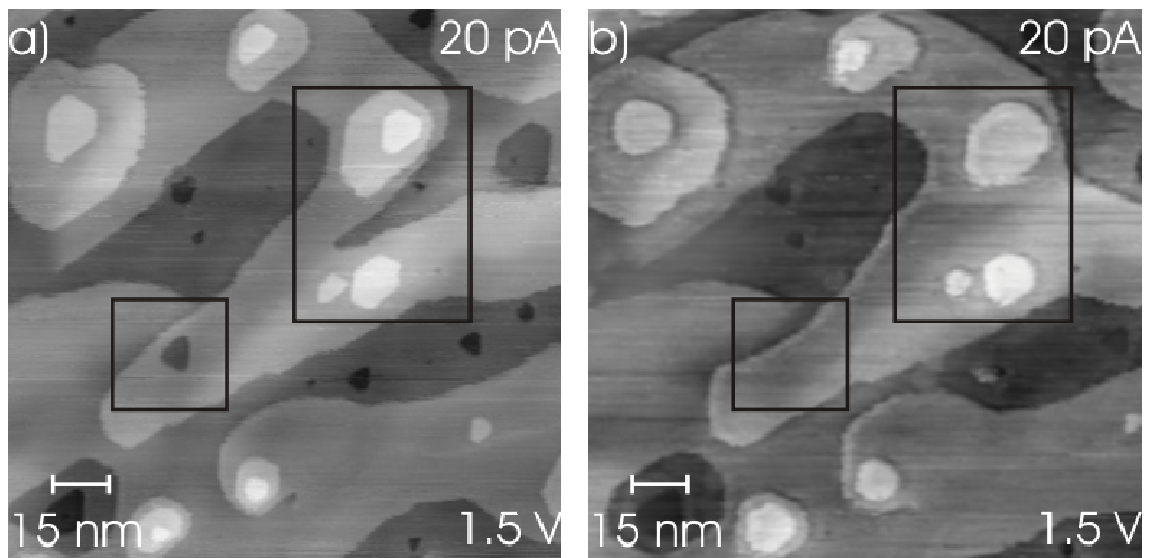
Detaillierte Informationen liefert die STM-Analyse (Abbildung 51a) bei Raumtemperatur. Man sieht einen Wismutfilm mit geringer Oberflächenrauigkeit. Im Übersichtsbild liegt die Korrugation bei nur  $\pm 2$  atomaren Lagen Wismut, wohingegen die Breite der Terrasse ca.  $30 \text{ nm}$  beträgt.



**Abbildung 51**

$460 \times 460 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}}=1.5 \text{ V}$ ,  $I_{\text{tunnel}}=20 \text{ pA}$ . STM-Aufnahme der Bi(111)/Si(100)-2x1 Probe, ausgeheilt von  $130 \text{ K}$  auf Raumtemperatur. Die Korrugation beträgt ca. *drei* atomare Bi-Doppelstufen.

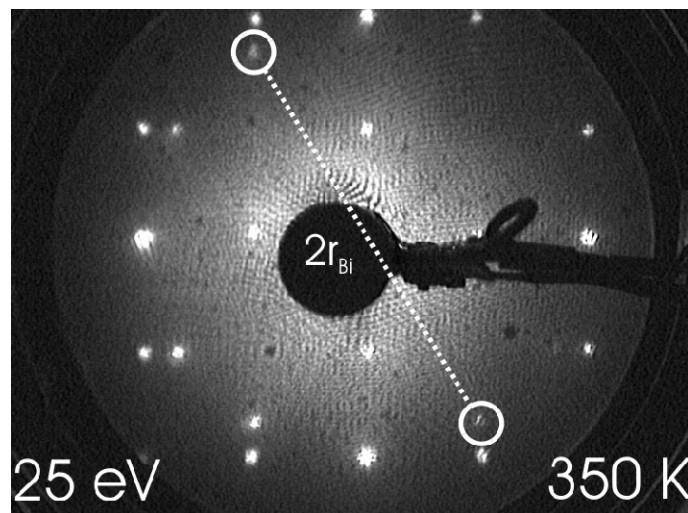
Während der STM-Aufnahmen konnte man eine Instabilität in der Toplage beobachten. Dies erkennt man in leichten Veränderungen der Oberflächenmorphologie als Resultat von Diffusionsprozessen innerhalb der obersten Wismutschicht (Abbildung 52), wobei ein spitzeninduzierter Prozess jedoch nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Wismutoberflächen besitzen eine viel höhere Qualität als die Bi-Schichten auf den Wasserstoffpassivierten Si-Proben. Die Grenzsicht scheint den Wachstumsprozess kritisch zu beeinflussen. Es ist anzunehmen, dass der Wasserstoff ein epitaktisches, eindomäniges Aufwachsen des Wismuts auf dem Siliziumsubstrat verhindert.



**Abbildung 52**

$150 \times 150 \text{ nm}^2$ ;  $U_{\text{Spitze}} = 1.5 \text{ V}$ ,  $I_{\text{tunnel}} = 20 \text{ pA}$ . Veränderung in der Toplage des Wismutfilms (eingerahmt); Zeit zwischen den Bildern:  $10 \text{ h}$ .

Angeregt durch die Instabilität der Toplage bei Bi/Si(100)-2x1 wurde die Probe sukzessive geheizt. Bis zu Temperaturen von  $330\text{-}350 \text{ K}$  werden die Wismut-Reflexe im LEED schärfer (Abbildung 53).

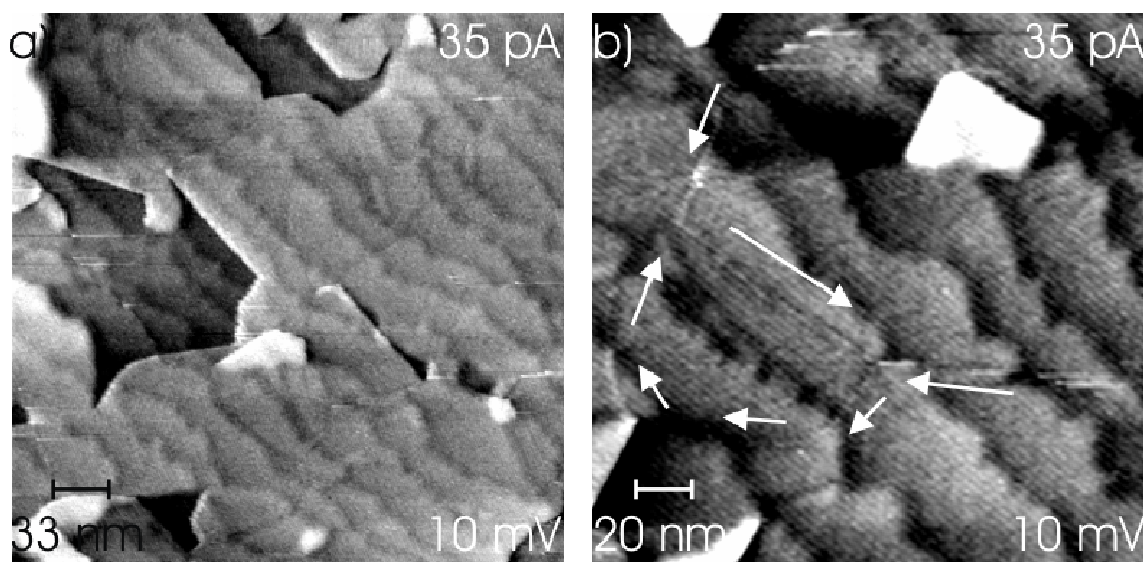


**Abbildung 53**

LEED Aufnahme der Wismutoberfläche nach annealen auf  $350 \text{ K}$ , aufgenommen bei  $25 \text{ eV}$ .

Der Bi-Film bleibt weiterhin geschlossen, was auch die STM-Bilder zeigen (Abbildung 54). Die Größe der Wismutterassen beträgt nun mehr als  $80 \times 80 \text{ nm}^2$ . Die Korrugation der Ober-

fläche ist auf  $\pm 1$  atomare Lage in einem Bereich von mehr als  $900 \text{ nm}^2$  weiter erniedrigt. Es ist sogar zusätzlich möglich, die überwachsenen Siliziumstufen durchschimmern zu sehen [And37], da der Misscut der Probe größer ist als bei den Si(111)-Wafern. Sie sind um  $45^\circ$  zum Bild gedreht. Die Korrugation der teppichartig überwachsenen Stufen beträgt  $0.15 \text{ nm}$  und stimmt innerhalb der Fehlertoleranz mit der Höhe einer Siliziumstufe ( $0.18 \text{ nm}$ ) überein.



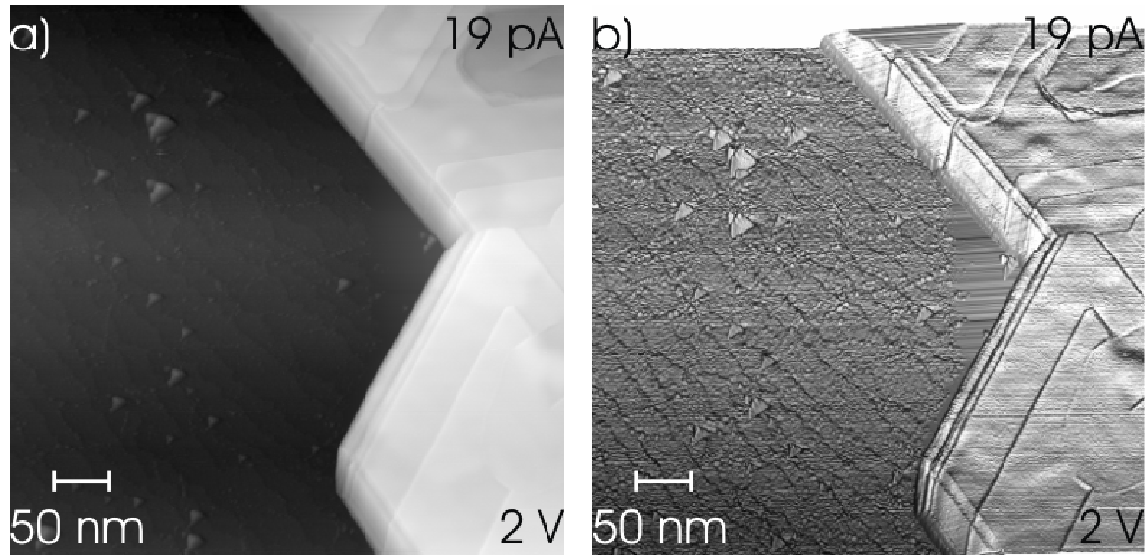
**Abbildung 54**

a)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}}=10 \text{ mV}$  (AC),  $I_{\text{Tunnel}}=35 \text{ pA}$ . Nach Tempern der Probe auf  $350 \text{ K}$ , b)  $166 \times 166 \text{ nm}^2$  höher aufgelöstes Bild der Probe; die Pfeile weisen die Richtungen der Korngrenzen.

Bei genauer Betrachtung der markierten Bereiche in Abbildung 54 fallen, wie bei Bi/Si(111)- $7 \times 7$ , feine Linien mit einer Korrugation von nur  $0.001 \text{ nm}$  auf. Sie werden bei sehr niedrigen Tunnelspannungen (hier ca.  $10 \text{ mV}$ ) sichtbar. Unterstützt durch die LEED-Messungen werden die Linien als Korngrenzen identifiziert, die zwischen den beiden möglichen Orientierungen der Wismutdomänen auftreten können. Gleichzeitig geht aus dem STM-Bild hervor, dass die Wismutdomänen die Stufen der Siliziumoberfläche überwachsen.

Sobald man die Dicke der Wismutschicht auf unter  $3 \text{ nm}$  erniedrigt, treten Löcher in den Wismutschichten auf. In diesen sieht man in den STM-Bildern Cluster aus Adsorbaten oder Wismut. Der Wachstumsmodus lässt sich ähnlich wie bei Bi/Si(111) beschreiben [Nag00]. Zuerst entsteht ein Wettinglayer von  $1-3 \text{ ML}$ , der als Bufferschicht für den folgenden Wachstumsprozess dient. Anschließend startet die Kristallisation von Wismutinseln auf der Oberfläche. Abhängig vom Nukleationsursprung auf der entsprechenden Siliziumterrasse ist die Orientierung relativ zum Substrat festgelegt. Dabei wachsen die Inseln in lateraler Richtung so lange, bis sie auf eine andere Insel treffen, wo sich dann eine Domänengrenze bildet.

Bei Ausheiltemperaturen von mehr als  $360\text{ K}$  entstehen auch in den  $3\text{ nm}$  dicken Filmen Löcher und der Film reißt auf. Im LEED-Bild erkennt man, dass die Bi-LEED-Spots zwar weiterhin schärfer werden, aber auch die Siliziumspots gewinnen wieder an Intensität. Dies ist ein Indiz für das Aufreißen des Bi-Films.



**Abbildung 55**

$500 \times 500\text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}}=2\text{ V}$ ,  $I_{\text{Tunnel}}=19\text{ pA}$ . a) Übersichtsscan eines aufgerissenen Bi-Films, nach Heizen über  $360\text{ K}$ . Die Wismutinsel rechts im Bild ist ca.  $5\text{ nm}$  hoch und weist eine niedrige Oberflächenrauigkeit auf. Links kann man die Substratstufen des Si(100) sehen und kleine Bi-Inseln. Aus dem STM-Bild ist nicht zu schließen, ob die Si-Stufen noch mit der Wettinglayer bedeckt sind. b) Pseudo-dreidimensionale Darstellung.

Nach dem Heizen findet man in den STM-Bildern hochkristalline Wismutinseln mit scheinbar noch geringerer Oberflächenrauigkeit als bei den nur moderat getemperten Proben. Jedoch sieht man auch sehr große Löcher mit einer Ausdehnung von mehr als  $1000\text{ nm}^2$  (siehe Abbildung 55). Auch hier ist nicht festlegbar, ob man in den Löcher bereits das Si-Substrat oder den Bi-Wettinglayer sieht. Trotz thermischer Drift im Bild kann man an den Stufenkanten auf der Insel sehr gut die hexagonale Struktur des Bi-Films erkennen. Dabei ist, wie im LEED bestätigt, eine Einheitszellenseite des Bi-Films parallel zur  $[1\bar{1}1]$ -Richtung des Siliziumsubstrats.

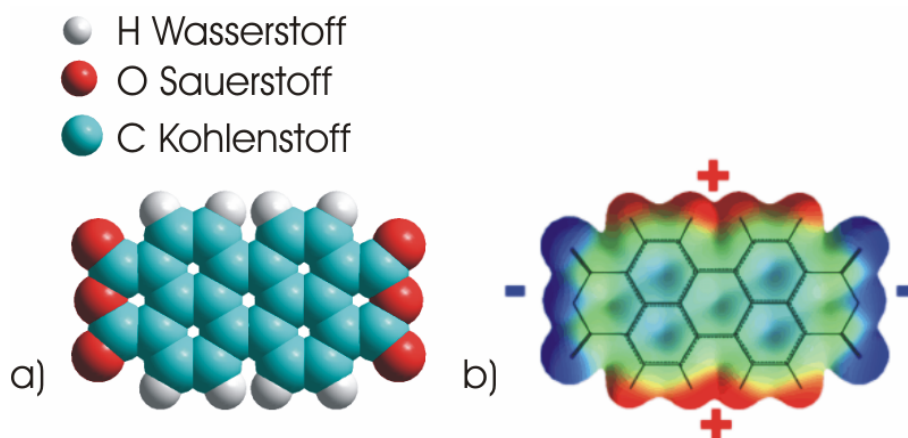
Als abschließende Bemerkung bleibt zu den Wismutfilmen zu sagen, dass man sie in ähnlicher Güte präparieren kann wie die Silberfilme. In unseren Experimenten hat sich gezeigt, dass die Ausbeute qualitativ exzellenter Schichten bei identischen Präparationsschritten für Wismut deutlich höher ausfällt.

## 4.4 Molekülschichten

Da man speziell mit den epitaktischen Wismutfilmen eine extrem reine und zusätzlich atomar flache Oberfläche zur Verfügung hat, bietet es sich an, diese als Templat z.B. für organische Moleküle zu benutzen. So zeigten Sadowski et al. [Sad05], dass sich ein auf Si(111)-7x7 präparierter Wismutfilm als Templat für das organische Molekül Pentazen (Pn) hervorragend eignet. Großer Vorteil der präparierten dünnen Metallfilme ist, dass sie *in situ* präpariert werden. Im Gegensatz zu den oft genutzten Metalleinkristallen [Wag04, Sch94] sind diese Metallfilme auch ohne zusätzliche Säuberungszyklen hochrein und unter UHV-Bedingungen nahezu adsorbatfrei.

### PTCDA / Bi(111) / Si

Als erstes wird ein häufig untersuchtes Modellmolekül, nämlich das Perylenderivat Perylen-Tetracarboxylsäure-Dianhydrit (PTCDA), besprochen [Chi00, Ere03, Kob02, Umb98]. PTCDA ist ein aromatisches Molekül mit einer atomaren Masse von 392 atomaren Masseeinheiten (*amu*) und einer Größe von ca.  $1.4 \times 0.9 \text{ nm}^2$  [Glö98]. Die Sauerstoffatome an den kurzen Seiten des Moleküls sorgen für eine partielle negative Ladung, während der Perylenkern durch positive Teilladungen polarisiert ist (Abbildung 56).



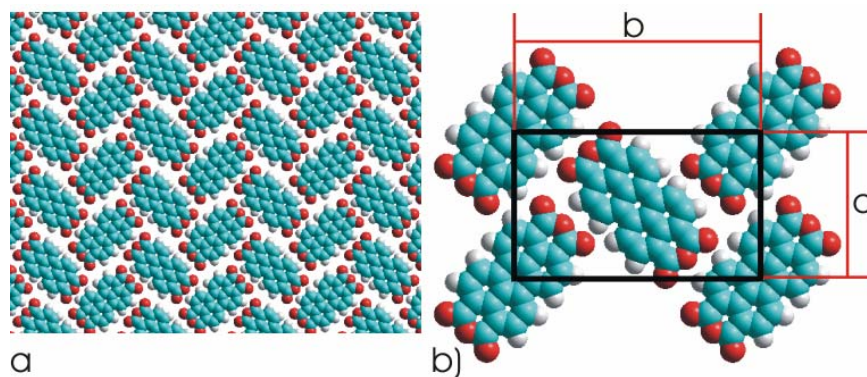
**Abbildung 56**

a) Karottenmodell des PTCDA Moleküls. b) Schematische Ladungsverteilung mit überlagertem Strukturmodell. Blau: negativ polarisiert; rot: positiv polarisiert. [Fen05]

Innerhalb der (102)-Ebene der zwei bekannten Bulkphasen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase) sind PTCDA-Moleküle in einer Fischgrät- bzw. Herringbonestruktur angeordnet [Oga99] (Abbildung 57).



Als organischer Halbleiter besitzt die Festkörperphase eine Bandlücke von  $2.2\text{ eV}$ . Wie bereits in mehreren Arbeiten gezeigt, ordnen Mono- und Multilagenschichten von PTCDA auf metallischen [Umb98, Wag04, Wag07], aber auch ionischen Oberflächen [Kun05]. Dabei bildet sich auf metallischen Substraten immer eine geschlossene erste Lage aus, wohingegen auf den ionischen KBr-Oberflächen kein Wettinglayer zu existieren scheint. Die häufigsten Strukturen der flach liegenden Moleküle sind Herringbonephasen (Abbildung 57) ähnlich dem Bulkmaterial. Seltener treten weitere Phasen wie eine Ziegelmauerstruktur (Brickwall) oder eine Stangenphase (Rodphase) auf [Swa05]. Unbestätigten Gerüchten zufolge ordnet es sogar auf Holz;-) [Zie01].



**Abbildung 57**

Herringboneanordnung der PTCDA Moleküle parallel zur (102)-Ebene eines PTCDA  $\alpha$ -Festkörperkristalls.

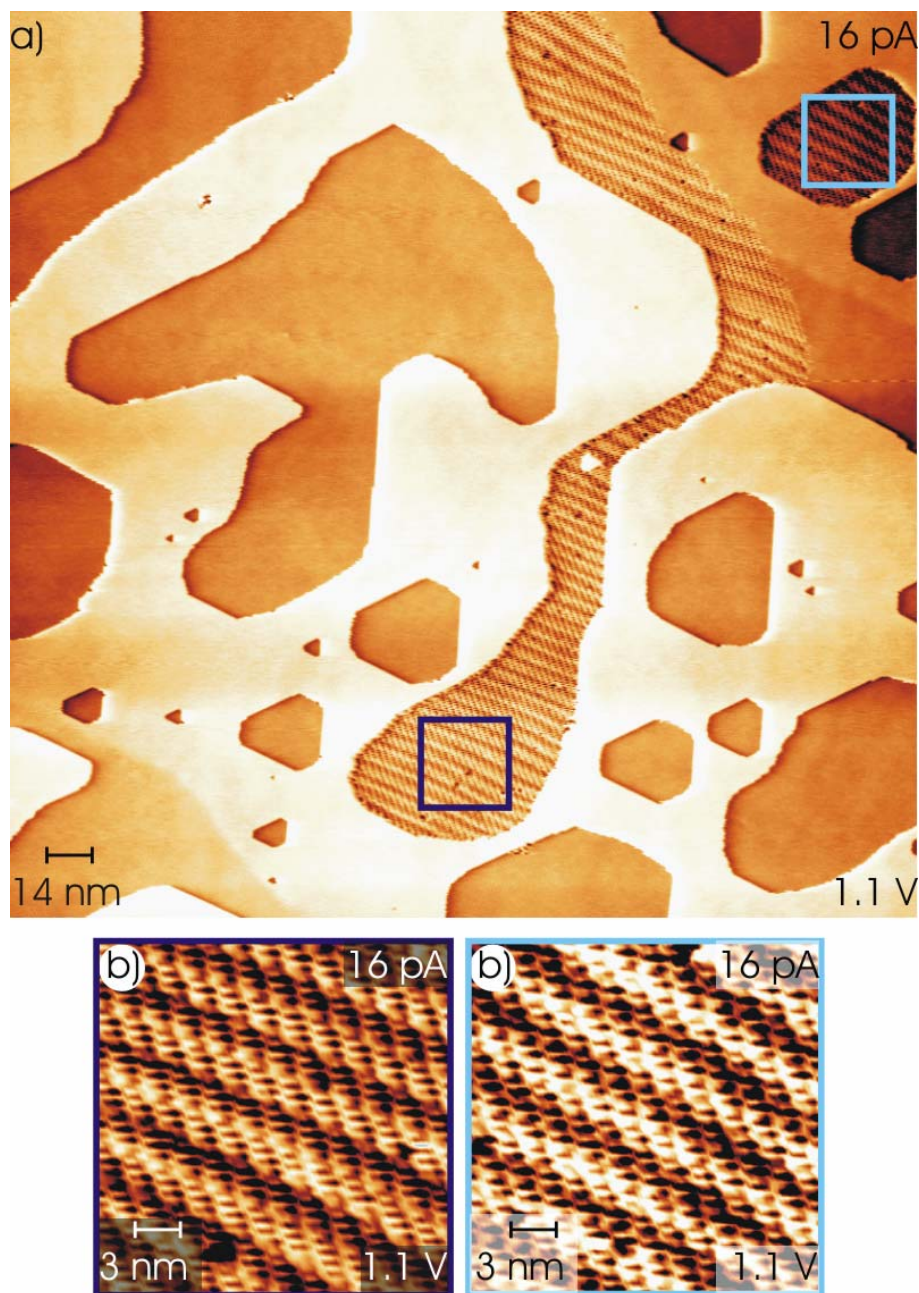
b) Einheitszelle der Herringbonestruktur mit  $a=1.196$ ,  $b=1.991\text{ nm}$  [Fen05].

Zur Analyse des ballistischen Transports durch molekulare Schichten ist PTCDA sehr gut geeignet, da man bereits bei Raumtemperatur phasenstabile Monolagenschichten von PTCDA präparieren kann [Wag07]. Zusätzlich kann man bei der Untersuchung von dünnen PTCDA Schichten mit Tunnelströmen bis zu  $0.5\text{ nA}$  arbeiten, ohne dass die Ordnung der Schicht zerstört wird. Dies ist besonders im Hinblick auf die BEEM-Strom Ausbeute bei BEEM Untersuchungen durch molekulare Schichten wichtig. Dabei ist z.B. der Einfluss der Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls auf den Injektionsprozess ballistischer Elektronen von Interesse.

Zunächst wurde das Wachstum von Submonolagenbedeckung<sup>14</sup> von PTCDA auf einem Bi(111) / Si Templat untersucht. Die Orientierung der Siliziumsubstratoberfläche spielt dabei nur insofern eine Rolle, dass im Gegensatz zu Si(111) auf einem Si(100)-Substrat zwei verschiedene Bi-Domänen auftreten (Kapitel 4.2). Die Moleküle werden mit Hilfe einer Ver-

<sup>14</sup> Eine Bedeckung der Oberfläche, die geringer ist als eine geschlossene Monolage, wird im Weiteren als Submonolagenbedeckung bezeichnet.

dampferzelle im Vakuum durch Vakuumsublimation auf der Bi(111)-Oberfläche deponiert. Die Substrattemperatur wird dabei auf Raumtemperatur gehalten. Dadurch wird den Molekülen auf der Oberfläche genügend kinetische Energie gegeben, um diffundieren zu können und geordnete Strukturen durch Selbstorganisation auszubilden. Nach dem Aufdampfen stellt sich auf der Oberfläche die in Abbildung 58a) gezeigte Situation ein. Die PTCDA-Moleküle haben sich in hochgeordneten Domänen zusammengeschlossen, wobei der Nukleationsursprung jeweils eine Stufenkante zu sein scheint, da keine Inseln auftreten, die nicht durch mindestens eine Stufenkante begrenzt sind.



**Abbildung 58**

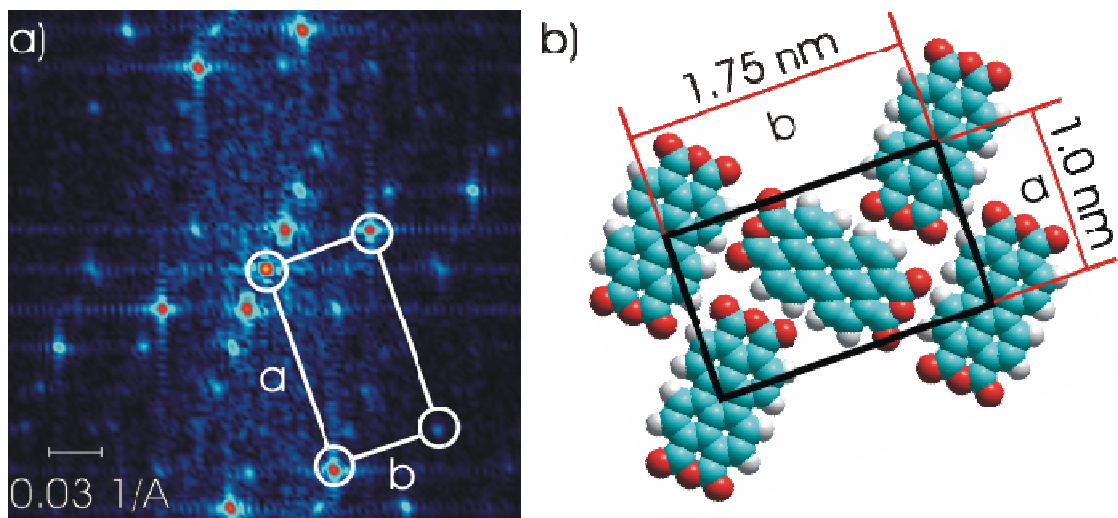
$284 \times 284 \text{ nm}^2$   $U_{\text{Spitze}}=3.1 \text{ V}$ ,  $I_{\text{Tunnel}}=16 \text{ pA}$ . a) Übersichtsbild der ca.  $\frac{1}{4}$  Monolagenbedeckung von PTCDA auf einer Bi(111) Oberfläche. In den PTCDA-Bereichen ist ein Moirémuster zu erkennen. Zooms im unteren (b) und



oberen (c) PTCDA-Bereich ( $je25 \times 25 nm^2$ ) zeigen eine molekulare Auflösung und das Moirémuster. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen beide Strukturen überein.

Die im Bild zu erkennenden PTCDA-Inseln sind bevorzugt in eingebetteten Wismutbereichen anzutreffen, da dort z.B. an einer Stufenkante der Wachstumsprozess begonnen hat und die Insel durch Anlagerung weiterer Moleküle bis zum Auffüllen der Wismuterrasse gewachsen ist. Da auf den oberliegenden Terrassen keine Inseln sichtbar sind, scheinen die Moleküle nach dem Auftreffen auf der Oberfläche genügend Energie zu besitzen, um die Ehrlich-Schwöbel-Barriere an den Wismutstufen zu überwinden und so hinunter zu wandern. Sie besitzen aber nicht genügend kinetische Energie, um eine Stufe hinaufzuwandern.

Mit Hilfe von Linescans der Topografiedaten und Fouriertransformation (Abbildung 59) der PTCDA-Struktur lässt sich die Einheitszelle der Herringbonephase zu ca.  $1.75 \times 1.0 nm^2$  bestimmen (Fehler jeweils ca.  $0.08 nm$ ), vergleichbar mit den Bulkphasen in der (102)-Ebene. Nach den bisherigen Erfahrungen mit PTCDA auf Wismut scheint nur eine Herringbonephase aufzutreten. Da alle STM-Bilder mit einer Messungenauigkeit behaftet sind, können die Einheitszellengrößen für verschiedene Bilder leicht abweichen. Die Abweichungen können dabei durch thermische Drift oder Nichtlinearitäten der Piezos entstehen, so dass in der Regel ein Fehler von ca. 5 % angenommen wird. Innerhalb dieses Rahmens sind alle bislang gefundenen PTCDA-Strukturen gleich, lediglich der sechszähligen Symmetrie des Substrats wegen können verschieden rotierte PTCDA Domänen auftreten.



**Abbildung 59**

a)  $0.3 \times 0.3 1/\text{\AA}$ . Fouriertransformierte der PTCDA-Bereiche aus dem Topografiebild. Dabei wurde die Einheitszelle der PTCDA-Struktur zu ca.  $1.75 \times 1.0 nm^2$  bestimmt. a) Einheitszelle der PTCDA-Struktur im Realraum

---

Bei den hier vorliegenden STM-Experimenten wurde die Temperatur der Proben zwischen Raumtemperatur und ca.  $130\text{ K}$  variiert. So scheinen die Moleküle bereits bei Raumtemperatur zum größten Teil in ausgedehnte inselförmige Bereiche eingebettet zu werden. Neben den Molekül-Inseln sind bei Raumtemperatur keine Indizien für eine zweidimensionale gasförmige Molekülphase zu entdecken. Dies wird zusätzlich dadurch bekräftigt, dass bei tieferer Temperatur von  $130\text{ K}$  auch keine einzelnen Moleküle zu finden waren, auch wenn die Temperatur dafür eventuell noch nicht niedrig genug war.

### Fazit

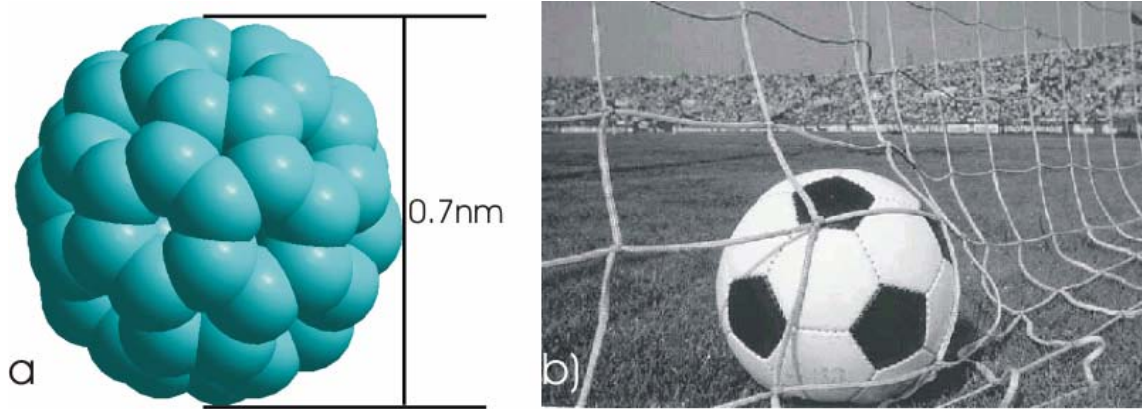
Das PTCDA bildet auf dem Wismut hochgeordnete Inseln, wobei die Wechselwirkung mit dem Substrat so gering ist, dass die Diffusionslänge der Moleküle auf der Oberfläche ausreicht, um alle Moleküle in große PTCDA-Domänen einzubetten.

### $\text{C}_{60}$ / Bi(111) / Si

Als nächstes wenden wir uns der dritten bekannten stabilen Elementmodifikation von Kohlenstoff zu, den so genannten Fullerenen, für deren Entdeckung Harold Kroto, Robert Curl und Richard Smalley 1996 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden. Eines der Bekanntesten ist das Buckminster Fullerene<sup>15</sup>  $\text{C}_{60}$ , dessen geometrische Struktur am simpelsten mit dem eines Fußballs verglichen werden kann. Diese Struktur ist seit Mitte der 80er Jahre bekannt [Kro85] und stellt ebenfalls ein häufig untersuchtes Modellmolekül dar. Bei einer Gesamtmasse von  $720\text{ amu}$  sind die 60 Kohlenstoffatome so arrangiert, dass die Verbindungslinien sowohl Fünfecke, als auch Sechsecke umschließen. Insgesamt besteht es aus zwölf Fünfecken und 20 Sechsecken. Das  $\text{C}_{60}$  Molekül hat einen Durchmesser von ca.  $0.7\text{ nm}$  (Abbildung 60).

---

<sup>15</sup> Die Struktur dieses Moleküls ähnelt den geometrischen Figuren, die der amerikanische Architekt Richard Buckminster Fuller entwickelt hatte. Deshalb hat man die  $\text{C}_{60}$ -Form nach ihm benannt.



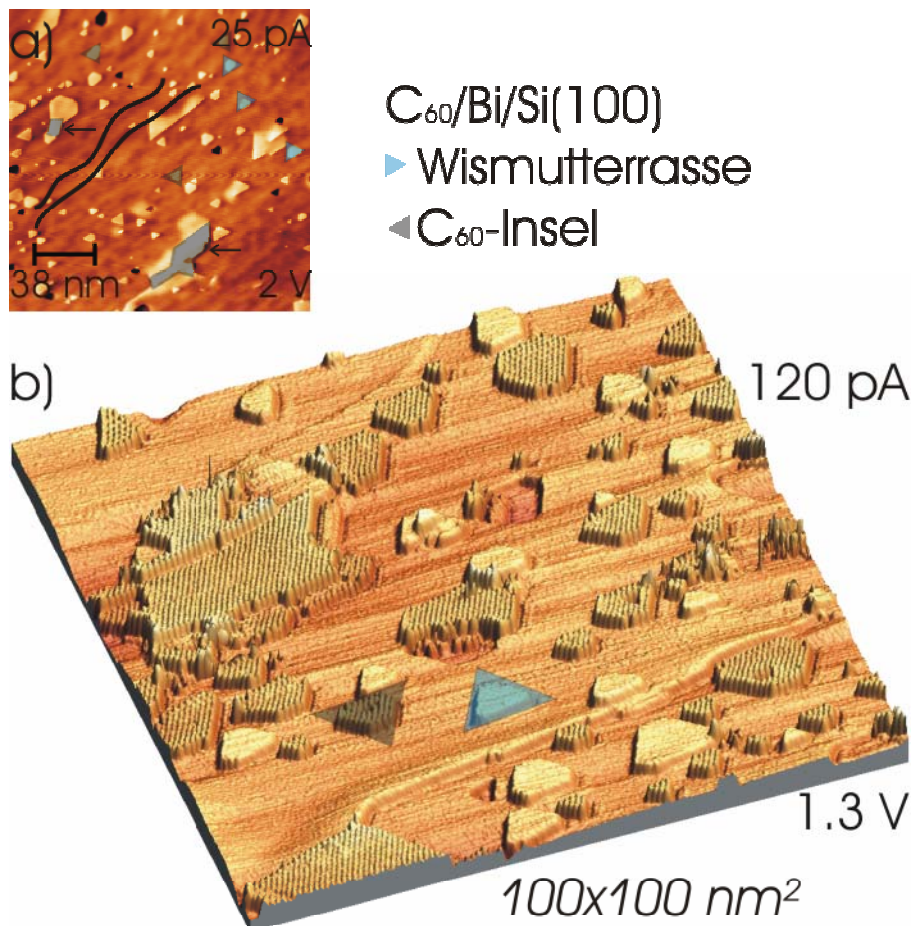
**Abbildung 60**

a) Kalottenmodell des  $C_{60}$  Moleküls. In b) lässt sich die Struktur des Moleküls, bestehend aus *zwölf* Fünfecken (schwarz) und 20 Sechsecken (weiß), sehr gut erkennen.

Im Gegensatz zu PTCDA besitzt  $C_{60}$  eine homogene Ladungsverteilung. In Verbindung mit einem darunterliegenden Substrat wird im Allgemeinen von einem negativen Ladungstransfer von Elektronen in das  $C_{60}$  Molekül ausgegangen. Als Halbleiter hat es eine Bandlücke von  $1.6\text{ eV}$  und kann, mit der Fähigkeit bis zu *sechs* Elektronen aufnehmen zu können, als Elektronenakzeptor in Bauelementen eingesetzt werden. Es ist bekannt, dass sich Fullerene chemisch manipulieren lassen: durch Austausch einzelner Kohlenstoffatome mit anderen Atomen oder durch Einschluss solcher in das Innere.

Bereits Anfang der 90er Jahre wurde für  $C_{60}$  auf einem Au(111) Substrat eine hexagonale Überstruktur gefunden. Abhängend von den Präparationsparametern wurde dabei die Rekonstruktion der Au(111) Oberfläche entweder aufgehoben [Alt92, Alt93, Alt93b, Alt94] oder nur leicht unter den  $C_{60}$  bedeckten Bereichen modifiziert [Gim 94, Gim94b].

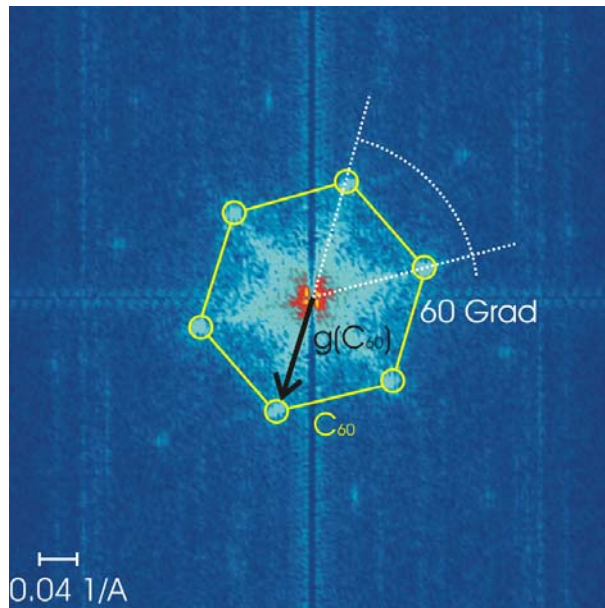
Die bei uns gewählten Präparationsparameter für eine Submonolagenbedeckung  $C_{60}$  auf einem Bi/Si(100)-Substrat ähneln denen für PTCDA. Durch Vakuumsublimation wurde bei Raumtemperatur  $C_{60}$  auf dem frisch präparierten Wismutfilm deponiert. Nach dem Aufdampfen findet man auf der Oberfläche im STM die in Abbildung 61 dargestellte Situation vor.



**Abbildung 61**

a) Übersichtsbild der  $C_{60}/Bi/Si(100)$ -Probe. Die Oberfläche gleicht dem unbedeckten Wismut. Man erkennt die Stufung des Siliziums auch an der Oberfläche (schwarze Linien). Im hochauflösenden STM-Bild (b) wurden die  $C_{60}$ -Inseln aufgelöst (dunkel schattiert). Sie sind so orientiert, dass die sich ergebenden Dreiecke denen der Wismutterrassen (blau schattiert) entgegengerichtet sind.

Die Oberfläche weist die bekannte  $Bi/Si(100)$  Struktur auf, wobei man die teppichartig überwachsenen  $Si(100)$ -Stufen in der Topografie erkennen kann. Einzelne tiefer oder höher liegende Wismutterrassen zeigen die charakteristische dreieckige Form. Hinzugekommen sind einzelne Bereiche, bei denen deutlich die Korrugation der  $C_{60}$ -Moleküle zu sehen ist. Aus einer Fouriertransformation des STM Bilds (Abbildung 62) erhält man die Länge der reziproken Gittervektoren und die Bestätigung für eine hexagonal gepackte Struktur, die der auf  $Au(111)$  gefundenen Struktur sehr ähnlich ist. Im Realraum bedeutet dies im Rahmen der Messgenauigkeit eine Länge des Einheitszellenvektors von  $(1.0 \pm 0.1) \text{ nm}$  für die hexagonale  $C_{60}$ -Struktur.

**Abbildung 62**

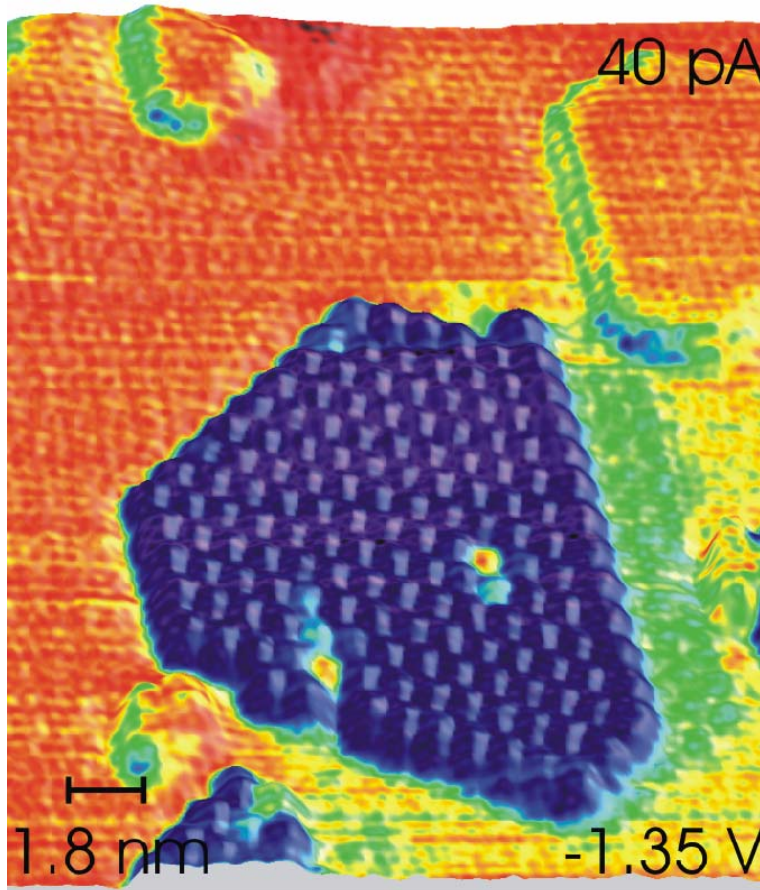
$0.7 \times 0.7 \text{ 1/Å}$ . Fouriertransformation der mit  $C_{60}$  bedeckten Oberfläche. Die hexagonale Struktur ist gut zu erkennen. Die Länge des Gittervektors entspricht einer Einheitszellengröße im Realraum von ca.  $1.0 \text{ nm}$ .

Solange die  $C_{60}$ -Inseln in der Größenordnung der Wismutinseln liegen, sind sie in einer äquivalenten Terrasse einander entgegengesetzt orientiert. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass man bei einer Wismuterrasse pro Stufe *zwei* Lagen Wismut heraufgeht. Größere  $C_{60}$ -Inseln weichen von der dreieckig erscheinenden Form ab. Aus der Orientierung der  $C_{60}$  Inseln im Vergleich zu den Wismutinseln kann man schließen, dass die Molekülstruktur kommensurabel auf dem Wismutsubstrat aufwächst. Da beide Strukturen eine hexagonale Form aufweisen ist dies auch nicht weiter verwunderlich.

Für eine genauere Bestimmung der  $C_{60}$ -Struktur auf dem Bi(111)-Substrat muss nun kurz auf das später noch zu besprechende BEEM Kapitel zu den  $C_{60}$ -Schichten vorgegriffen (Kapitel 5.3.2.) werden. Dort erhält man mit Hilfe der BEEM-Methode (Kapitel 2.2.2) neben den Topografieinformationen gleichzeitig Daten über die Transmission ballistischer Elektronen (BEEM-Bild). In diesen BEEM-Bildern ist es gelungen neben der Auflösung der  $C_{60}$ -Struktur auch das Bi(111)-Substrat atomar aufzulösen.

Da die Auflösung der  $C_{60}$ -Moleküle im Topografiebild eindeutiger ist, als im BEEM Bild liefert die Überlagerung beider Daten einen bestmögliche Kontrast





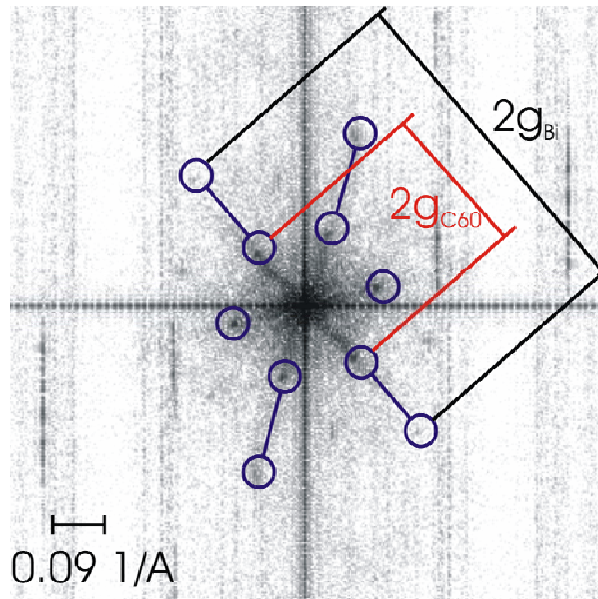
**Abbildung 63**

$180 \times 210 \text{ nm}^2$   $U_{\text{Spitze}} = -1.35 \text{ V}$ ,  $I_{\text{Tunnel}} = 40 \text{ pA}$ . 3D-Darstellung einer  $C_{60}$ -Insel auf einem Bi/Si(100) Substrat. Die BEEM-Daten sind als Falschfarbeninformation überlagert. Dadurch erhält man eine atomare Auflösung der Bi(111)-Schicht und eine molekulare Auflösung in einem Bild.

Abbildung 63 zeigt die Überlagerung der Datensätze des Topografie- und des BEEM-Signals in dreidimensionaler Darstellung. Die BEEM-daten sind in Falschfarben überlagert. Durch das BEEM-Signal ist eine feine Modulation auf den unbedeckten Wismutterrassen zu erkennen. Diese Modulation entspricht der atomar aufgelösten Wismutschicht. Zusammen mit der molekular aufgelösten  $C_{60}$ -Insel erhält man das Verhältnis der reziproken Gittervektoren für Bi(111) und die  $C_{60}$ -Struktur.

Eine Fourieranalyse der Überlagerung von Topografie- und BEEM Daten ist in Abbildung 64 zu sehen. Aus dieser lässt sich das Verhältnis der Gittervektoren von  $g(\text{Bi})/g(C_{60})$  zu ca. 2.3 bestimmen. Im Realraum bedeutet dies für die Länge der Einheitszellenvektoren:

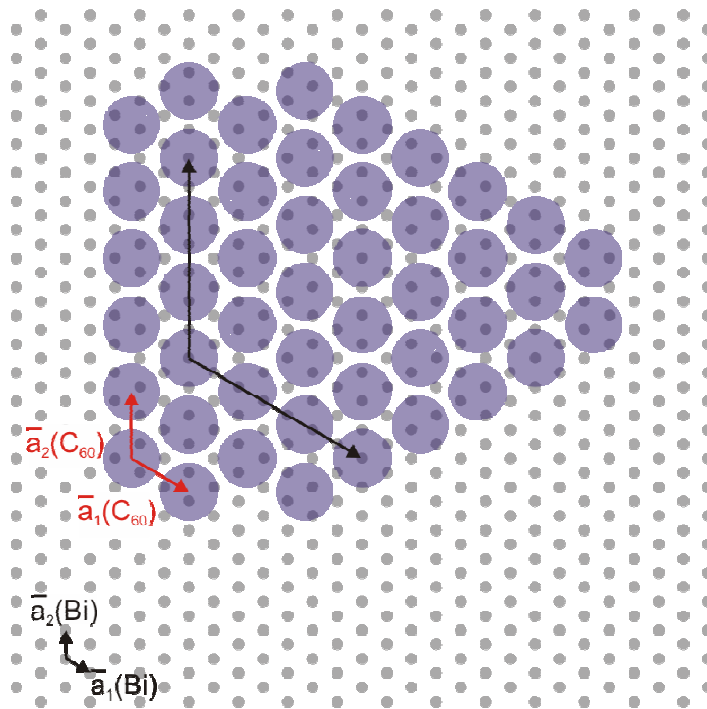
$$a(C_{60}) = 2.3a(\text{Bi}) \approx 7/3a(\text{Bi}), \text{ also } \vec{a}_i(C_{60}) = \begin{pmatrix} 7/3 & 0 \\ 0 & 7/3 \end{pmatrix} \cdot \vec{a}_i(\text{Bi}), \text{ mit } i = 1, 2.$$



**Abbildung 64**

$1.4 \times 1.4 \text{ 1/Å}$ . Überlagerte FFT-Daten für die  $C_{60}$  Struktur und den atomar aufgelösten Wismutfilm. Die  $C_{60}$  Reflexe sind schwach zu erkennen, wohingegen die Wismutreflexe nur bei genauer Betrachtung sichtbar werden. Zwei Wismutreflexe sind nicht auszumachen, da sie im Bereich der Störung liegen.

Mit diesen Daten kann man ein Modell für die Lage der  $C_{60}$  Moleküle auf der Bi(111)-Oberfläche angeben (Abbildung 65). Dabei ähnelt die Struktur den bekannten Strukturen z.B. für  $C_{60}$  auf einem Au(111) Substrat [Alt93].



**Abbildung 65**

Strukturmodell für die C<sub>60</sub>/Bi(111)-Struktur. Die C<sub>60</sub> Molekülschicht wächst komensurabel auf dem Bi(111) Substrat auf.





## 5. Ballistische Elektronen Emissions Mikroskopie (BEEM) und- Spektroskopie (BEES): Ergebnisse und Diskussion

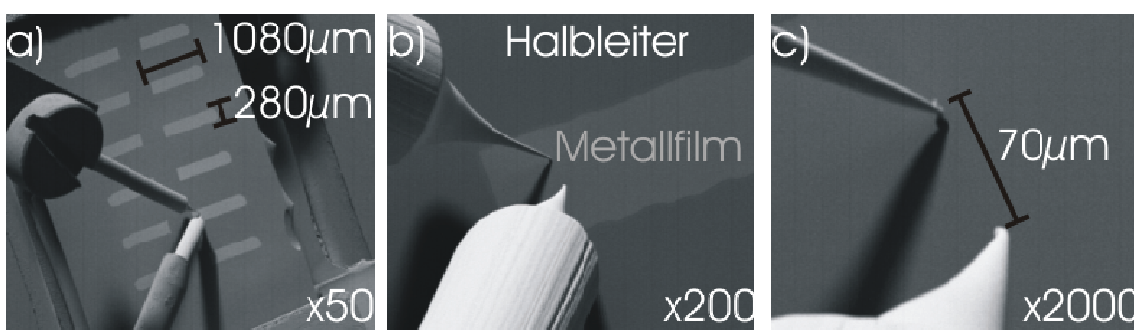
Nachdem bisher nur eine reine Strukturanalyse präsentiert wurde, beginnt nun die Darstellung der Ergebnisse zum ballistischen Transport von Elektronen. Die vorgestellten Metall / Silizium Systeme bilden, wie zuvor schon erklärt, eine Schottky-Diode.

Der ballistische Elektronentransport wurde mit der BEEM- und BEES-Messmethodik untersucht. Besonders die laterale Auflösung der STM-basierenden Technik ermöglicht eine Charakterisierung mit größtmöglicher Präzision.

Im Folgenden liegt die Tunnelspannung stets mit negativem Potential an der Tunnelspitze an. Für die relevante Größe, die Energie der ballistischen Elektronen, gilt dabei:

$$E = -eU_{Tunnel} = -eU_{Spitze}.$$

Um die Qualität der jeweiligen Schottky-Diode zu erhöhen, fanden alle BEEM und BEES Experimente bei einer niedrigen Temperatur von ca.  $130\text{ K}$  bis  $150\text{ K}$  statt. Die Anzahl BEEM-fähiger Proben konnte erhöht werden, indem mit dem vorgestellten Maskensystem bis zu zwölf Dioden auf den Siliziumsubstraten präpariert (Abbildung 66a). Der Metallfilm wurde im Nanoprobe mit einer STM-Spitze separat kontaktiert (b). Dann wurden, in möglichst geringem Abstand zu dieser, die BEEM- und BEES-Messungen mit einer zweiten STM-Spitze durchgeführt (c).



**Abbildung 66**

a) Siliziumprobe mit 12 durch das Maskensystem erzeugten Dioden. b) Die Kontaktspitze wird in den Metallfilm gedrückt, während die Tunnelspitze in unmittelbarer Nähe zu dieser misst (c). (SEM Aufnahmen)

## 5.1 BEES Untersuchungen

### 5.1.1 BEES am System Ag/Si

In einer ersten Messreihe zum ballistischen Transport wurden die Eigenschaften der in Kapitel 4.2 vorgestellten epitaktischen Silberfilme untersucht. Die Aufgabe bestand darin, den Durchsatz und die Barrierenhöhe in Abhängigkeit von der Substratorientierung und von den Präparationsparametern zu bestimmen. Der Durchsatz  $D$  ist definiert als Vorfaktor (Proportionalitätsfaktor) der in Kapitel 2.2.3.1 dargestellten erweiterten Bell-Kaiser Formel zur Beschreibung des BEEM-Stroms (Glg. 23):

$$\frac{I_B}{I_T} = D \frac{(U_T - \phi_B)^2}{U_T} \propto \frac{(U_T - \phi_B)^2}{U_T}$$

$(D) = \% / V$

Der Durchsatz ist folglich eine Größe, die sowohl von der Tunnelspannung, als auch von der Schottky-Barrierenhöhe unabhängig ist. Er beschreibt den Anteil an Elektronen, die ballistisch den Halbleiter erreichen.

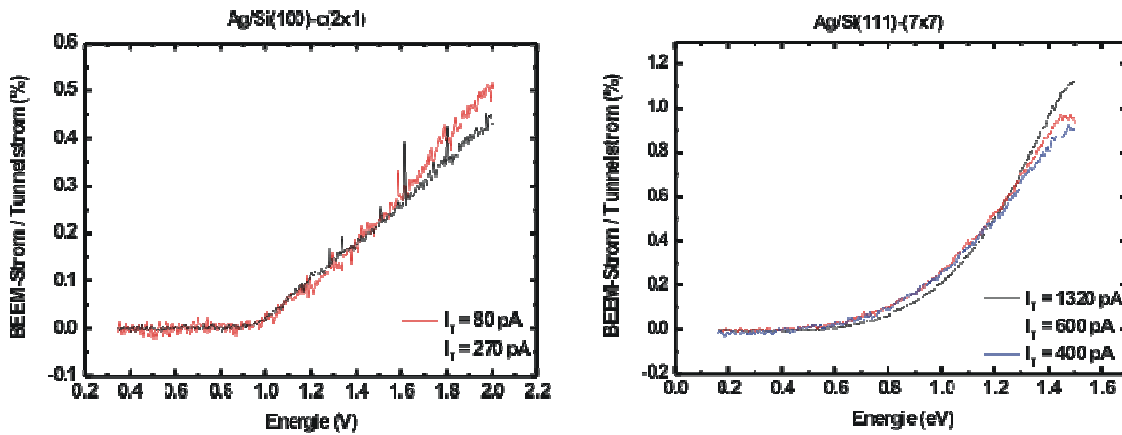
Der BEEM-Strom wird an einer festen lateralen Position in Abhängigkeit von der Injektionsenergie aufgezeichnet. Durch Anpassen der BK-Formel an Bees-Spektren erhält man die lokale Barrierenhöhe und den Wert für den Durchsatz. Die nach Kapitel 2.2.3.1 theoretisch zur erwartenden Werte für die Durchsätze der Ag/Si-Schottky-Dioden betragen  $3 \% / V$  respektive  $6 \% / V$  [Mat05]. Für den ersten Wert wurde eine konstante Tunnelbarriere angenommen und die Transmission und Rückstreuung an der Schottky-Barriere expliziten berücksichtigt. Der zweite Wert geht von einer variablen Tunnelbarriere aus, approximiert aber die Transmission und Rückstreuung durch eine gewichtete Heaviside-Funktion.

Teile dieses Kapitels wurden schon der Diplomarbeit von Manfred Matena dargestellt [Mat05], die im Rahmen dieses Projekts betreut wurde.

#### Bestätigung der Theorie

Eine wichtige Annahme bei der theoretischen Beschreibung des BEEM-Stroms war die Proportionalität zwischen BEEM-Strom und Gesamtunnelstrom. Wie in Abbildung 67 zu sehen, wird das für die Systeme Ag/Si(111)-7x7 und Ag/Si(100)-2x1 sehr gut bestätigt. Denn das

Verhältnis von BEEM-Strom zum Gesamttunnelstrom ist für verschiedene Gesamttunnelströme über den gesamten Tunnelspannungsbereich konstant.



**Abbildung 67**

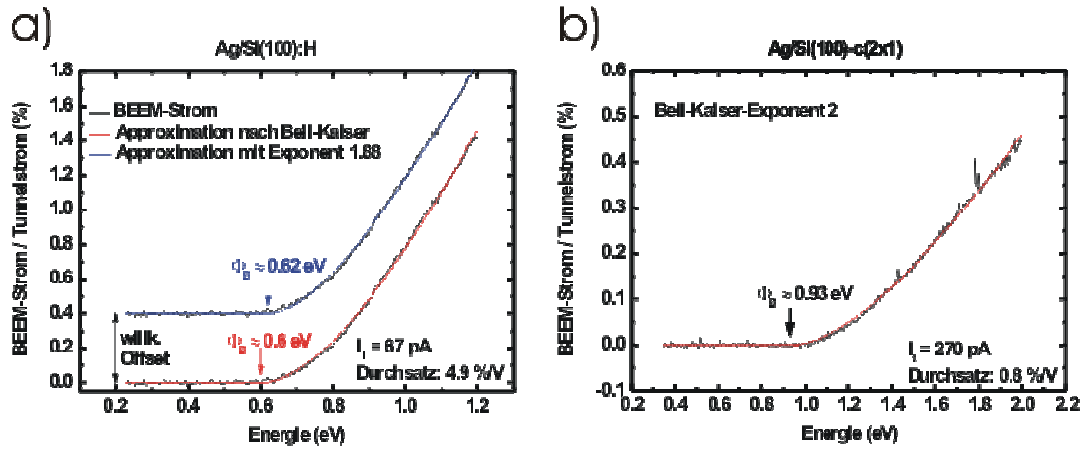
BEES Daten für Ag/Si(100)-2x1 (links: Mittelung über 20 Spektren,  $T_{\text{probe}}=160 \text{ K}$ ) und Ag/Si(111)-7x7 (rechts: Mittelung über 40 Spektren,  $T_{\text{probe}}=130 \text{ K}$ ). Die Spektren liegen, nachdem sie auf den jeweiligen Gesamttunnelstrom ( $I_T$ ) normiert wurden, übereinander. Dies zeigt die Proportionalität zwischen BEEM- und Tunnelstrom.

[Mat05]

Um die im Theorieteil motivierte BEEM-Formel zu verifizieren, wurde sie an diverse Spektren angefitet. Abbildung 68a zeigt dabei zwei Fits: einen mit dem optimierten Exponenten von 1.88 [Mat05] und zum Vergleich einen zweiten Fit mit dem Bell-Kaiser Exponenten von zwei. Beiden Graphen liegt dabei dieselbe Messung zu Grunde. Wie man gut erkennen kann, ist die Übereinstimmung der angefiteten Kurven mit den Messdaten gleich gut und zwar bis hin zur doppelten Schottky-Barrierenhöhe.

Folglich ist im Weiteren die Verwendung des etablierten Bell-Kaiser Exponenten von 2 gerechtfertigt und ermöglicht auch einen Vergleich mit anderen Messwerten aus der Literatur.

## BEES an Ag/Si



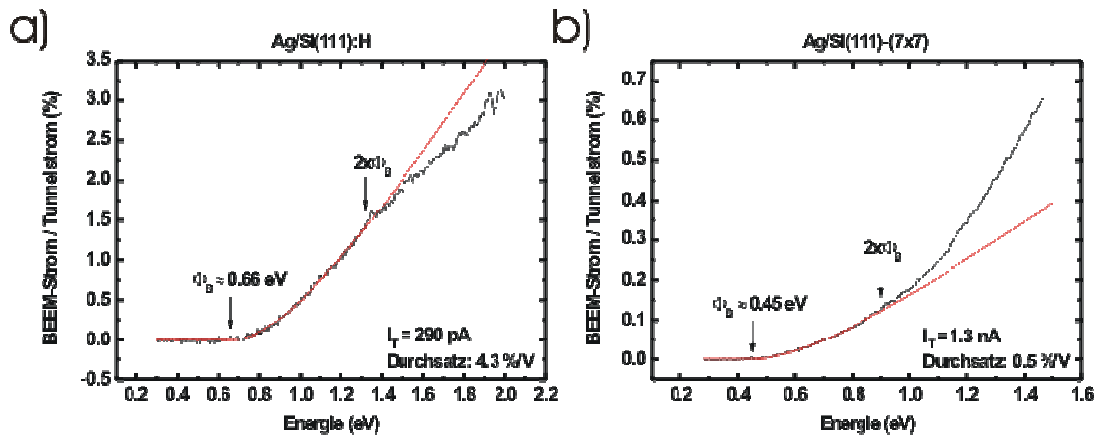
**Abbildung 68**

BEES Spektren von Silber auf Si(100). a) Spektrum auf dem wasserstoffterminiertem Substrat Ag(Si(100):H, wobei ein Vergleich der Fits mit den Exponenten 1.88 und 2 dargestellt ist. Der BK-Fit liefert für die Barriere ca.  $0.60 \text{ eV}$  und für den Durchsatz  $4.9 \text{ \%}/V$ . b) Spektrum auf der zuvor geflashten Si(100)-2x1 Probe. Der Durchsatz beträgt  $0.8 \text{ \%}/V$ , die Barrierenhöhe  $0.93 \text{ eV}$ . [Mat05]

Den Spektren der Messreihe ist zu entnehmen, dass der Fit für alle Proben exzellente Resultate liefert. Zur weiteren quantitativen Analyse wenden wir uns nun den Barrierenhöhen und Durchsätzen zu, wobei diese sowohl für verschiedene Substratorientierungen, als auch unterschiedliche Präparationen des Siliziums durchgeführt wurden. Aus den Fits ergeben sich dabei für die Barrierenhöhen nur recht kleine Fehler. Nimmt man jedoch noch systematische Fehler während den Messungen hinzu, z.B. durch Drift in XY-Richtung, so kann man von einem Fehler für die Barrierenhöhen von ca.  $10 \text{ \%}$  ausgehen.

Für Silber auf Si(100):H erhält man als Barrierenhöhe  $e\Phi_B = (0.60 \pm 0.06) \text{ eV}$  und für Si(100)-2x1  $e\Phi_B = (0.93 \pm 0.08) \text{ eV}$ , also eine Differenz von ca.  $330 \text{ meV}$  (Abbildung 68).

Auswerten der BK-Fits für Silber auf Si(111):H ergibt für die Barrierenhöhen  $e\Phi_B = (0.66 \pm 0.07) \text{ eV}$  bzw.  $(0.45 \pm 0.05) \text{ eV}$  für Ag/Si(111)-7x7. Die Differenz hier beträgt ca.  $210 \text{ meV}$  (Abbildung 69).



**Abbildung 69**

BEES-Spektren für die unterschiedlich präparierten Ag/Si(111) Proben. a) Ag/Si(111):H zeigt einen Durchsatz von 4,9 % und eine Barriere bei  $e\Phi_B = 0.66 \text{ eV}$ . Dahingegen ist der Durchsatz für das zuvor geflashte Si(111)-7x7 Substrat deutlich geringer: 0,5 % bei einer Barriere von 0,45 eV. [Mat05]

Der Durchsatz für Ag/Si(100):H liegt bei 4,9 %/V, wohingegen der Durchsatz auf dem geflashten Si(100)-2x1 Substrat nur 0,8 %/V beträgt.

Für ein wasserstoffterminiertes Si(111):H Substrat beträgt der Durchsatz 4,3 %/V, während er beim geflashten Si(111)-7x7 0,5 %/V beträgt.

Es scheint eine Korrelation zwischen den Durchsätzen und der Art der Siliziumpräparation zu bestehen. Die wasserstoffterminierten, nur moderat geheizten, Substrate weisen Durchsätze über 4 % auf und liegen im von den theoretischen Betrachtungen vorhergesagtem Bereich. Dahingegen treten bei beiden geflashten Siliziumsubstraten nur Durchsätze von 0,5 %/V - 0,9 %/ auf. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die jeweiligen Durchsätze auch von der Schottkybarrierehöhe abhängen, die für die unterschiedlichen Substrate nicht gleich sind.

	Ag/Si(100):H	Ag/Si(100)-2x1	Ag/Si(111):H	Ag/Si(111)-7x7
Durchsatz (%/V)	4.9	0.8	4.3	0.5
Schottkybarriere (eV)	$0.60 \pm 0.06$	$0.93 \pm 0.08$	$0.66 \pm 0.07$	$0.45 \pm 0.05$
Si-Präparation	ungeflasht	geflasht	ungeflasht	geflasht

Die Werte für die Barrierenhöhen ergeben sich dabei aus vielen Einzelmessungen, die erst an einem Punkt und dann auf verschiedenen Stellen der jeweiligen Probe erfolgten. Dadurch

bekommt man eine Mittelung über verschiedene Barrieren, die einen Vergleich mit global wirkenden I/V-Spektroskopiemessungen zulassen. Dabei die Einzelmessungen an einem Punkt ebenso wie die Barrierenmessungen an verschiedenen Punkten auf der Oberfläche variierten, konnte keine Entscheidung getroffen werden, ob die Verteilung der Barrieren inhomogen oder homogen ist.

## Diskussion

Zum Vergleich sei eine Veröffentlichung herangezogen, bei der globale I/V-Spektroskopie an Schottky-Dioden durchgeführt wurde [Sch95]. Für Ag/Si(111):H liefert die Veröffentlichung von Schmitsdorf et al. [Sch95] für die strukturell ähnliche Ag/Si(111)-1x1 Diode einen Wert von  $0.74\text{ eV}$  im Vergleich zu unseren  $(0.66\pm0.07)\text{ eV}$ . Dabei kann der von uns als niedriger gemessene Wert das Resultat der Wasserstoffterminierung an der Grenzfläche sein. Laut Mönch [Mön96] kann diese die Barriere um bis zu  $0.25\text{ eV}$  erniedrigen. Damit liegt ein Indiz vor, dass die leicht getemperten Filme immer noch Wasserstoff an der Grenzschicht aufweisen.

Der Vergleich für das geflashte Si(111)-7x7 Substrat zeigt eine deutlichere Differenz, da unsere  $(0.45\pm0.05)\text{ eV}$  den in [Sch95] angegebenen  $0.7\text{ eV}$  gegenüberstehen. Jedoch wurde die Siliziumoberfläche in der Veröffentlichung nur auf  $1100\text{ K}$  geheizt, wohingegen bei uns ja  $1500\text{ K}$  vorlagen. Aus [Sch95] bietet sich eine weitere Vergleichsprobe an, die auf ca.  $1200\text{ K}$  geheizt wurde. Dabei war die höhere Temperatur nötig, um die natürliche Siliziumoxidschicht abzutragen, da diese Proben zuvor nicht nasschemisch behandelt wurden. Leider waren die I/V-Kurven dieser Proben in der Veröffentlichung nicht ideal, so dass sie nicht mit der Theorie zur thermischen Emission [Mön04] beschrieben werden konnten. Daher ist ein quantitativer Vergleich der Werte für eine solch präparierte Diode problematisch.

Es bleibt möglich, dass unsere Werte im Vergleich zu global gemessenen Barrierenhöhen durch Inhomogenitäten der Schottky-Barrierenhöhen abweichen. Da die BEES-Technik ja eine lokal auflösende Methode ist. Gerade beim Flashen der Proben auf  $1500\text{ K}$  können Bereiche der Siliziumoberfläche so verändert werden, dass die Probe nicht mehr ideal als Schottky-Diode geeignet ist. Dies erklärt auch die recht geringe Ausbeute an Ag/Si-Proben mit einer ausreichend ausgeprägten, gleichrichtenden Charakteristik.

### 5.1.1 BEES am System Bi/Si

Die diodischen Eigenschaften der Bi/Si-Proben wurden zunächst mit BEES-Messungen an dem System charakterisiert. Da die weiterführenden Messungen nur auf geflashten Substraten durchgeführt worden, beschränken sich die BEES-Messungen an Bi/Si-Dioden ebenfalls auf die Probentypen: Bi/Si(100)-2x1 und Bi/Si(111)7x7.

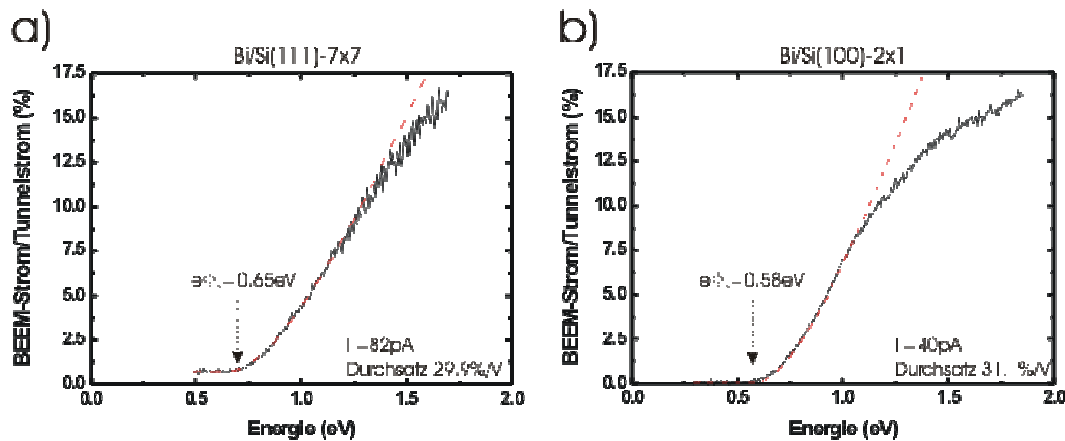


Abbildung 70

a) BEES Spektrum für Bi/Si(111)-7x7. b) BEES-Spektrum für eine Bi/Si(100)-2x1-Probe.

Folgende Tabelle fasst analog zu Ag/Si den Durchsatz und die Schottky-Barrierenhöhe der Proben zusammen.

	Bi/Si(100)-2x1	Bi/Si(111)-7x7
Durchsatz (%/V)	31.1	29.9
Schottkybarriere (eV)	$0.58 \pm 0.06$	$0.65 \pm 0.07$
Si-Präparation	geflasht	geflasht

Die Barrierenhöhen auf den beiden verschieden orientierten Substraten liegen recht nahe beieinander, so auch die Durchsätze. Besonders auffällig ist der hohe Durchsatz verglichen mit den Untersuchungen auf Ag/Si-Dioden. Eventuell sorgt die niedrige Ladungsträgerdichte im Wismutfilm für eine erhöhte Ausbeute an ballistischen Elektronen, da der Hauptstreuprozess, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, weniger beitragen kann. Ausgehend von den hohen Werten für die Durchsätze eignen sich die Bi/Si-Dioden besonders gut zur Untersuchung bal-



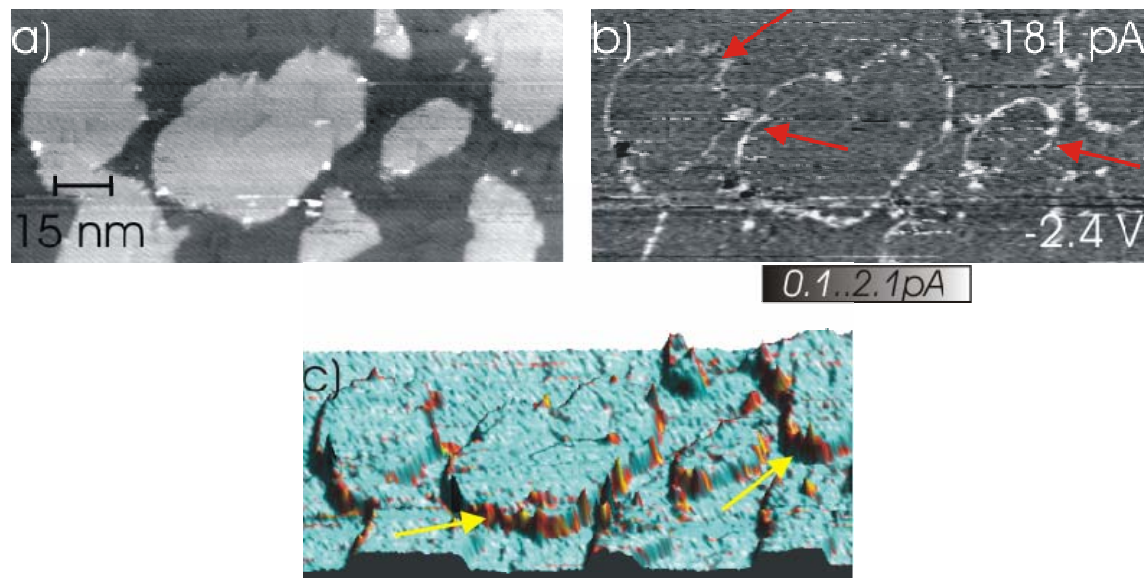
listischer Ströme. Das Signal/Rauschverhältnis des gemessenen BEEM-Stroms ist auch bei niedrigen Injektionsströmen vergleichsweise hoch, was den Nachweis des ballistischen Stroms deutlich vereinfacht.

## 5.2 BEEM Untersuchungen an Silber- und Wismutfilmen

Wenden wir uns nun den in Kapitel 2.2.2 vorgestellten lateral aufgelösten BEEM-Messungen zu. Bei einem BEEM-Experiment zeichnet man während der STM-Bild-Aufnahme gleichzeitig an jedem Punkt den BEEM-Strom, also den ballistische Bruchteil des Gesamtstunnelstroms, auf. Neben dem Topografiebild der Oberfläche erhält man folglich gleichzeitig ein lateral aufgelöstes Bild der Transmission ballistischer Elektronen. Dieses Bild wird im Weiteren als BEEM-Bild bezeichnet. Es wird im Folgenden so dargestellt, dass helle Bereiche im Bild einen hohen BEEM-Strom bedeuten und dunkle Bereiche niedrigen BEEM-Strom. Zunächst werden die Silber auf Silizium Proben besprochen.

### 5.2.1 BEEM an Ag/Si(111) und Ag/Si(100)

Abbildung 71 zeigt eine STM- und eine BEEM-Aufnahme, die simultan an einer Ag/Si(111)-7x7 Probe aufgenommen wurden. Im STM-Bild (a) sieht man einen wie zuvor vorgestellten flachen Silberfilm mit einer Korrugation von nur einer atomaren Lage.

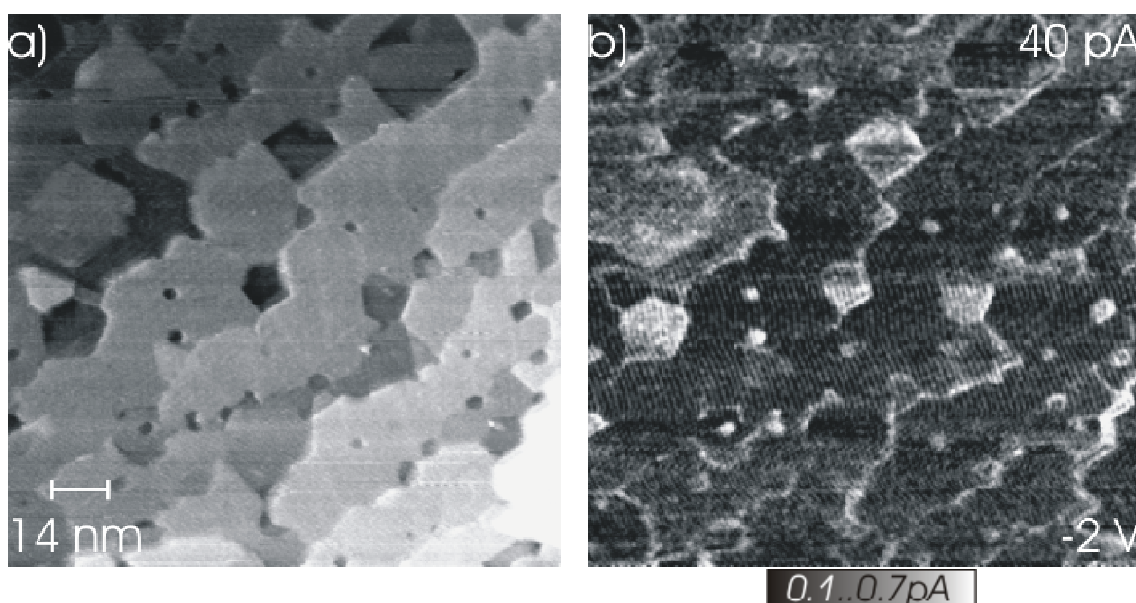


**Abbildung 71**

$150 \times 68 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -2.4 \text{ V}$ ;  $I_{\text{Tunnel}} = 181 \text{ pA}$ , Ag/Si(111)-7x7. a) Topografie des Silberfilms. b) Die Transmission für die einzelnen Terrassen ist homogen, nur an Stufenkanten des Silberfilms weist das BEEM-Signal eine Erhöhung auf, was durch die grafische Überlagerung in c) verdeutlicht wird.

Das BEEM-Bild (b) ist ebenfalls in Grauwerten dargestellt. Dabei bedeutet hell hoher und dunkel niedriger BEEM-Strom. Das BEEM-Signal bleibt über dem abgerasterten Bereich nahezu konstant. Es tritt jedoch an einigen Stellen eine Erhöhung des BEEM-Stroms auf. Der Vergleich mit den Topografiedaten zeigt, dass an diesen Stellen in der Topografie eine Stufenkanten der Silberschicht liegt. Eine grafische Überlagerung beider Daten (c) hebt dies noch einmal hervor.

In Abbildung 72a sieht man die STM-Daten einer Ag/Si(100)-2x1 Probe. Die Stufung, die von links oben nach rechts unten durch das Bild verläuft, ist dabei die Stufung des Siliziumsubstrats. Die Stufen sind jeweils mit Ag(111) bedeckt so dass eine geschlossene Silberschicht auftritt (vergleiche Kapitel 4.2). Die überwachsenen Siliziumstufen fallen dadurch mit einer Stufe der Siliziumschicht zusammen. Zusätzlich erkennt man einige Silberstufen auf den bedeckten Terrassen. Im BEEM-Bild erkennt man, wie auch bei Ag/Si(100), an den Silberstufenkanten wieder Kantensignale im BEEM-Bild.



**Abbildung 72**

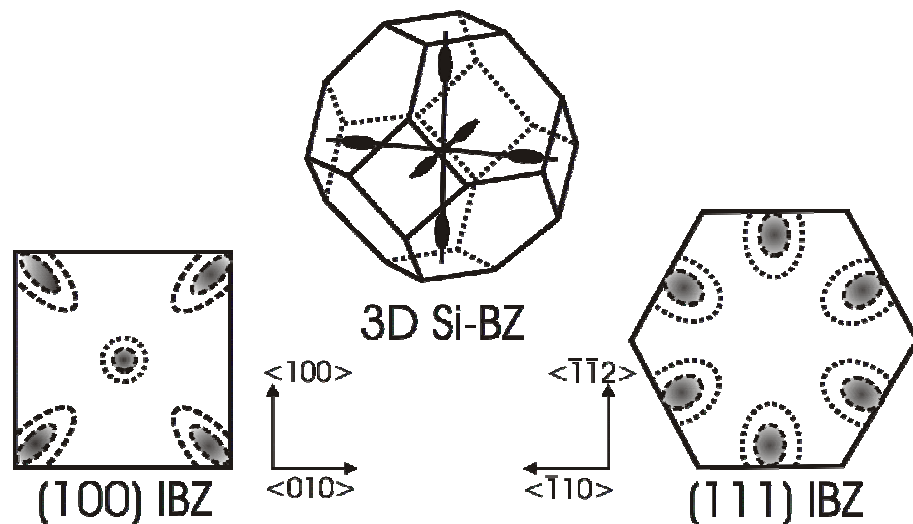
$143 \times 143 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -2 \text{ V}$ ,  $I_{\text{Tunnel}} = 40 \text{ pA}$ . a) Topografie und b) BEEM-Bild einer Ag/Si(100)-2x1 Diode. Im BEEM-Bild sieht man neben erhöhten Signalen an den Kanten auch flächige Kontraste. Zur besseren Darstellung ist die Grauskala des BEEM-Bilds angepasst worden.

Vergleicht man Topografie und BEEM-Signal weitergehend (Abbildung 72b), so fällt die Korrelation zwischen beiden auf. Neben den erwähnten Kantensignalen erkennt man im BEEM-Signal noch einen flächigen Kontrast, wobei manche Bereiche einen höheren BEEM-

Strom aufweisen, die in der Topografie tiefer erscheinen, also eine um wenige atomare Lagen verringerte Schichtdicke besitzen.

### Diskussion der Ergebnisse für BEEM an Ag/Si

Ähnliche Stufenkanteneffekte im BEEM-Strom wurden bereits in mehreren Arbeiten für andere Schottky-Systeme diskutiert. So wurde für die Systeme Au auf Si(100) [Wei99] und Au auf Si(111) [Kal96] von einem erhöhten BEEM-Signal an Stufenkanten berichtet. Dahingegen zeigt NiSi<sub>2</sub> auf Si(111) ein gegenläufiges Verhalten [Bau94]. Eine allgemeine Erklärung dafür kann man in dem Überlapp der Bandstrukturen an der Grenzschicht finden [Däh00]. Dabei tritt das Kantensignal bei unseren Silberfilmen, ähnlich wie bei den schon erwähnten Goldschichten [Wei99, Däh00], sowohl für ein (100) als auch für ein (111) orientiertes Siliziumsubstrat auf. Durch die Wahl verschiedener Substratorientierungen variiert man die projizierte Grenzflächenbandstruktur des Halbleiters. Abbildung 73 zeigt die dreidimensionale Bandstruktur für Silizium und die entsprechenden Projektionen auf die Si(100)- und Si(111)-Oberflächen.



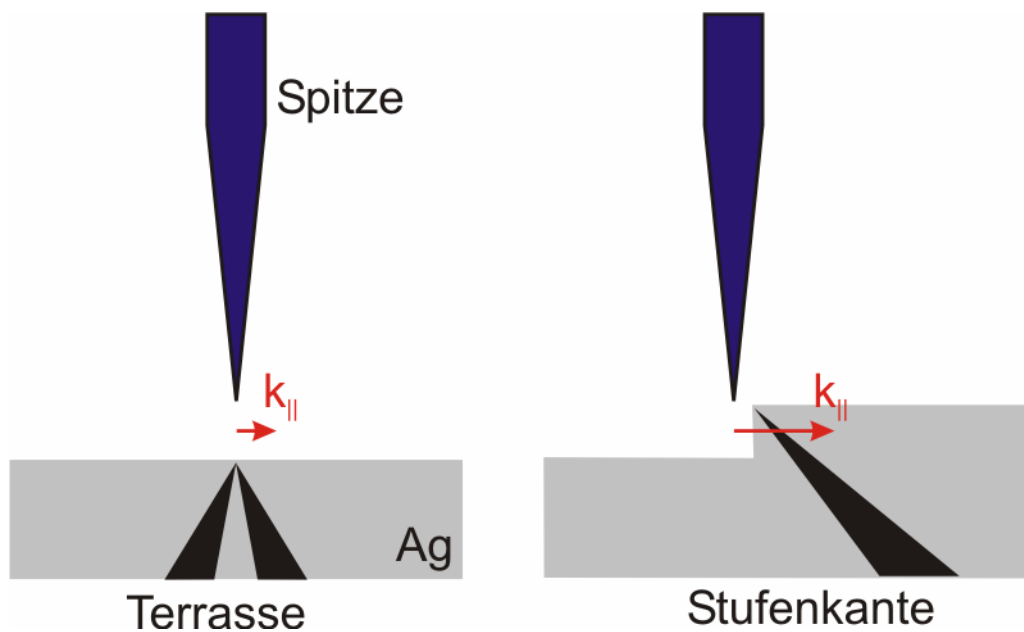
**Abbildung 73**

Dreidimensionale Bandstruktur von Silizium inklusive der Projektionen (IBZ) auf die als Substrate genutzte Si(100) und Si(111) Oberflächen. Leitungsbandminima (LBM) und offene Zustandstaschen bei 0.2 eV (gestrichelt) bzw. 0.6 eV (gepunktet) um die LBM herum [And01].

Da sowohl Gold, als auch Silber jeweils in (111)-Orientierung auf den Substraten aufwachsen und beide Materialien ähnliche Eigenschaften besitzen, erhält man die gleichen Injektions-

und Propagationsbedingungen für die verschiedenen Proben. Man hat somit Zugang zur Verteilung der  $k$ -Vektoren der am Tunnelprozess beteiligten Elektronen.

Für das Zustandekommen der Kantensignale sind die projizierten Bandstrukturen der beiden Materialien an der Grenzfläche zu betrachten. Rein qualitativ gesehen kann man für Gold und auch für die hier untersuchten Silberfilme von einer maximalen Propagation für Elektronen mit einem nicht verschwindenden Anteil  $k_{||}$  ausgehen, wohingegen Propagation in (111)-Richtung verboten ist. Als einfachste Näherung erhält man also einen Hohlkegel mit minimaler Propagationswahrscheinlichkeit in der Mitte des Kegels.

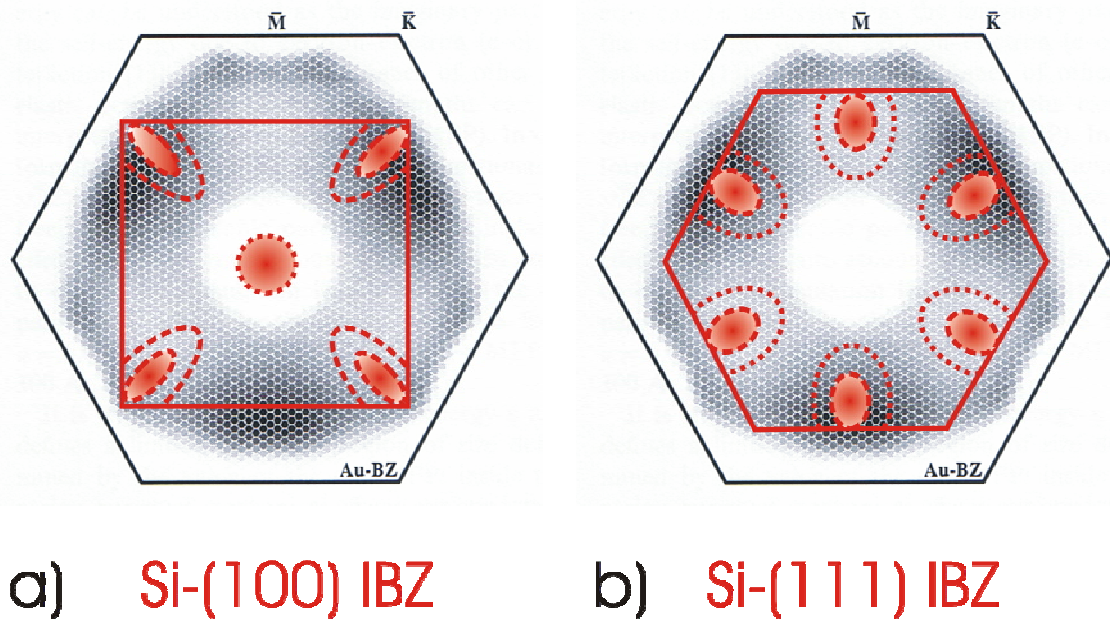


**Abbildung 74**

Seitenansicht der Propagationpfade der Elektronen (schwarz) in einem Ag(111)-Film. Links: Injektion in eine flache Terrasse; rechts: Injektion in eine Stufenkante.

Abbildung 74 zeigt nun sowohl die Situation für Injektion und Propagation auf einer Silberterrasse, als auch für den Fall der Injektion an einer Stufenkante. Während auf der Terrasse der angesprochene Hohlkegel auftritt, sieht die Situation an der Stufenkante anders aus. Bedingt durch die Injektionsgeometrie haben die Elektronen eine  $k$ -Verteilung um einen deutlich höheren  $k_{||}$ -Anteil herum als auf der Terrasse. Daher besitzen auch bei konstanter Stromregelung deutlich mehr Elektronen einen gewissen Anteil mit  $k_{||} \neq 0$ . Betrachtet man im Folgenden die Situation, die die Elektronen an der Grenzfläche für das entsprechende Siliziumsubstrat vorfinden, so wird die Verteilung der  $k$ -Vektoren wichtig. Der bedeutendste Unterschied der beiden Si-Orientierungen ist für Elektronen im Silberfilm nicht zu erreichen. Eine Injektion

am Gamma-Punkt, also für  $k_{\parallel}=0$ , ist verboten. Daher können keine ballistischen Elektronen das Leitungsbandminimum des Si(100)-Substrats am Gamma-Punkt erreichen.



**Abbildung 75**

Überlapp der Verteilung des Tunnelstroms im reziproken Raum in einem  $10 \text{ nm}$  dicken Goldfilm (schwarz) mit den Leitungsbandminima der entsprechenden Siliziumoberfläche (rot) [Pab01]. a) Überlapp für Gold auf Si(100), das Leitungsbandminimum in der Mitte der Brillouinzone kann nicht erreicht werden. b) Der Überlapp am Rand der Brillouinzone ist maximal.

Abbildung 75 zeigt den äquivalenten Fall des Überlapps von ballistisch propagierenden Elektronen in einem  $10 \text{ nm}$  dicken Au(111)-Film mit den Leitungsbandminima der beiden Siliziumorientierungen (100) und (111) [Pab01]. Dabei überlappen die maximalen Propagationswahrscheinlichkeiten im Gold mit den Leitungsbandminima des Si jeweils nur am Rand der Brillouinzone. Dies gilt für den Fall der Injektion in eine Terrasse. Bei Injektion in die Kante ist der Hohlkegel für die Propagation um einen Winkel gegenüber der Oberflächenorthogonalen verkippt. Im lateralen Impulsraum bedeutet das für die Grenzfläche, dass der Bereich des Überlapps zu den Leitungsbandminima des Si verändert wird: der Überlapp wird vergrößert. Das Resultat ist ein erhöhter BEEM-Strom bei Injektion in eine Stufenkante, obwohl der Tunnelstrom an der Kante der gleiche ist wie auf der Terrasse. Man hat den Anteil an Elektronen mit hohem lateralem Impuls und damit höherer Transmissionswahrscheinlichkeit an der Grenzfläche vergrößert.

Ein häufig diskutierter Punkt vieler BEEM-Experimente ist die nicht erwartete hohe laterale Auflösung. Für die Signale an den Kanten ist die Erklärung jedoch eventuell relativ simpel.

---

Da beim Injektionsprozess die hohe Auflösung des Tunnelprozesses vorliegt, spielt der weitere Verlauf der Elektronen im Film keine Rolle, da ja im BEEM-Strom ein Bruchteil des Eingangssignals abgebildet wird. Das BEEM-Signal besitzt somit die hohe laterale Auflösung der Topographiemessung.

Die Relation zwischen Schichtdicke und BEEM-Strom aus Abbildung 72 mag man als plausibel empfinden. Es ist jedoch zu bedenken, dass die Schichtdicke der hier untersuchten Proben unterhalb der freien Weglänge der beteiligten Elektronen liegt. Auch würde eine eventuelle Abschwächung im Film erst für viel größere Schichtdickenunterschieden zu erwarten sein; hier sind es aber nur eine bis drei atomare Lagen. Eine simple Erklärung für hohen BEEM-Strom in Ag Löchern ist z.B. ein relativ großer Spitzenradius der Tunnelspitze. Wenn die Löcher eine Größe aufweisen, so dass bei einem Tunnelprozess an mehreren Randbereichen des Lochs gleichzeitig getunnelt wird, so hat man über dem gesamten Loch eine höhere Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozess in Richtung einer der Kanten. Damit besteht für den Bereich des Lochs immer ein Tunnelprozess um einen größeren  $k_{||}$ -Anteil herum, was gleichbedeutend mit einer Erhöhung im BEEM-Strom ist. Im BEEM-Signal sieht man für kleine Löcher so etwas wie die Superposition mehrerer Kantensignale, die eine Fläche höherer Transmission ergeben wie die Bereiche in Abbildung 72b. Der flächige Kontrast links oben im selben BEEM-Bild lässt sich durch solch eine Überlegung nicht erklären und ist bislang ungeklärt. Sobald die Löcher zu groß sind, greift die Erklärung der überlagerten Kantensignale nicht mehr. Die Ursache kann dann ein Effekt an der Grenzfläche sein. Wie die BEES-Messungen gezeigt haben, unterliegt auch die Barrierenverteilung einer gewissen Schwankung. Sollte sich solch eine Inhomogenität innerhalb eines BEEM-Bildes befinden, so befände man sich für eine feste Injektionsenergie auf verschiedenen Spektren. Die Inhomogenitäten haben dann eine andere Transmission, die im BEEM-Bild sichtbar wäre. Warum solche Inhomogenitäten dann aber mit der Topografie korreliert sind, ist nicht klar.

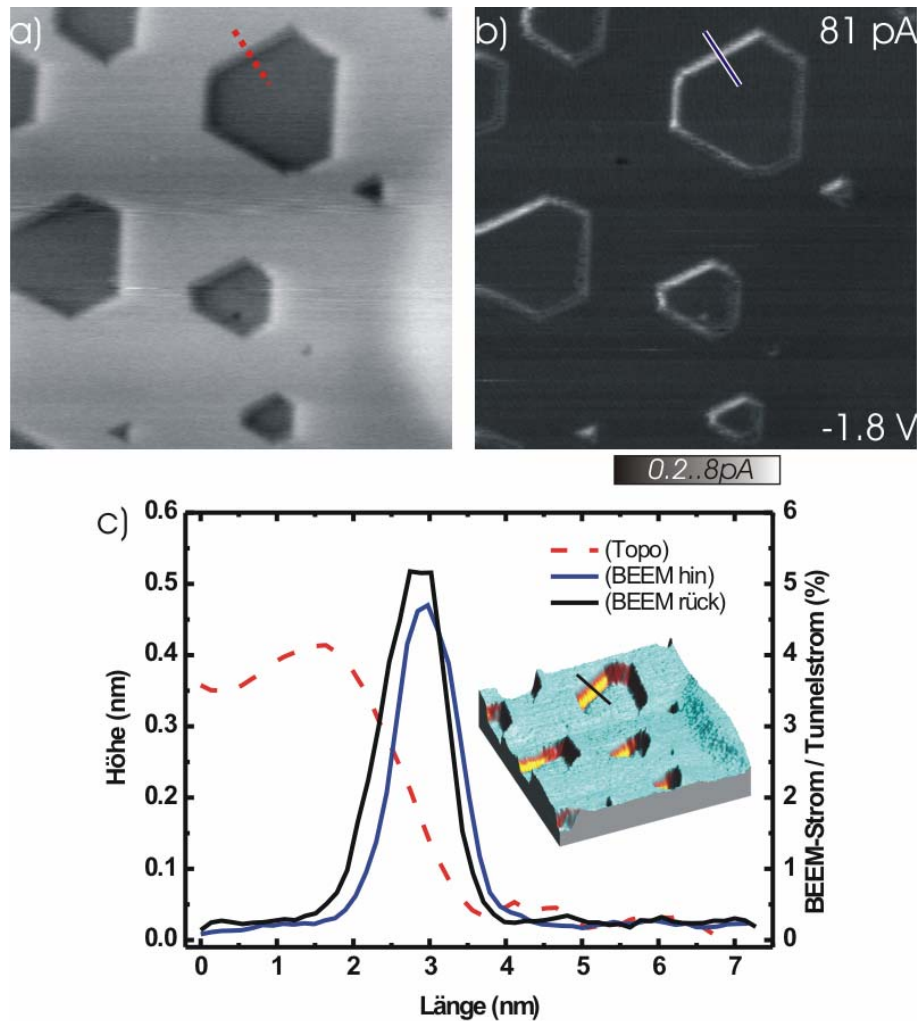
### 5.2.2 BEEM an Bi/Si(111) und Bi/Si(100)

Als vergleichende Messungen zum System Ag/Si wurden BEEM-Messungen am System Bi/Si durchgeführt.

In Abbildung 76 sind STM- und BEEM-Bilder für einen Wismutfilm auf einer Si(111)-7x7 Probe zu sehen. Der Bildausschnitt zeigt die Topografie der Bi-Schicht einer eindomänigen Terrasse in der sich einige hexagonale Löcher befinden (a). Diese Löcher gehen um eine Lage Wismut tiefer, was einer doppelten Atomlage Wismut entspricht. Das simultan aufgenommene BEEM-Bild zeigt nun eine erhöhte BEEM-Intensität an den Kanten der hexagonalen Lö-



cher (b). Der in (c) dargestellte Linescan zeigt, dass es sich um ein reales Messsignal und nicht um ein Artefakt handelt. Dort ist in ein Linienprofil über eine der Kanten aufgetragen, wobei für die BEEM-Signale die Linienprofile in Vor- (blau) und Rückrichtung (schwarz) dargestellt sind. Da diese jeweils ein nahezu gleiches Signal zeigen, kann davon ausgegangen werden dass sie nicht ein Übersprechen der Topografiedaten (rot gepunktet) sind.<sup>16</sup>



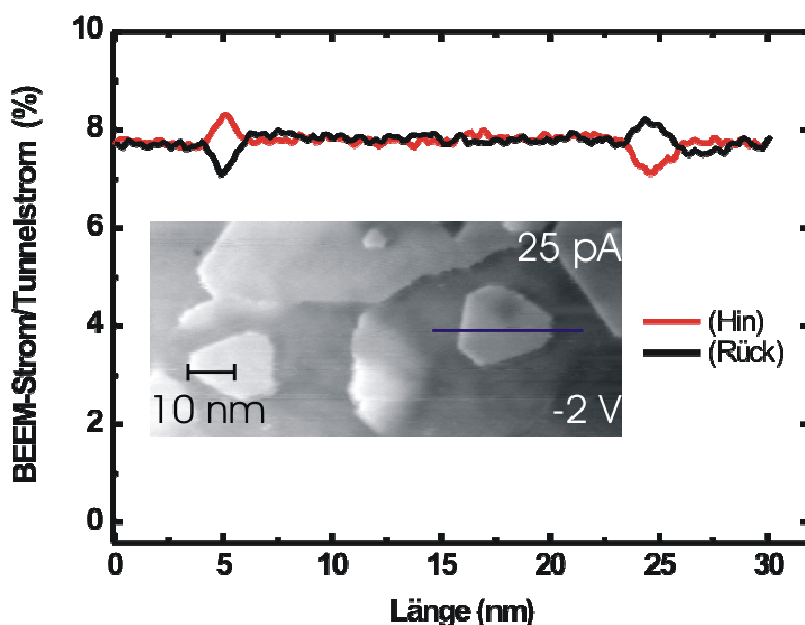
**Abbildung 76**

$47 \times 47 \text{ nm}^2$ ,  $I_{\text{Tunnel}} = 81 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -1.8 \text{ V}$ . a) STM-Topografiebild einer Bi/Si(111)-(7x7) Oberfläche, hell/dunkel Kontrast ca.  $0.8 \text{ nm}$ . b) Simultan aufgenommenes BEEM-Strom Bild mit erhöhtem BEEM-Signal an den Stufenkanten. c) Linescans entlang der markierten Pfade; zusätzlich ist ein Linescan für den BEEM-Strom in Rückrichtung dargestellt (schwarz). Inset: Topografie, coloriert mit dem BEEM-Strom Signal in Falschfarben. Maximale Transmission (gelb) in der Mitte der Stufenkante.

<sup>16</sup> Ein leichter Versatz der Daten für die Vorwärts- und Rückrichtung wurde dabei im BEEM-Linienprofil korrigiert. Dies ist möglich, da man gleichzeitig die Topografie aufnimmt und anhand dieser Daten die lateralen Positionen exakt vergleichen kann.

Im Inset von Abbildung 76c wird noch einmal verdeutlicht, dass die Maxima der Transmission in den Stufenkanten liegen. Durch das Überblenden der Transmissionsinformation als Falschfarbendarstellung erkennt man, dass die Transmissionsmaxima (gelb) in den Stufenkanten liegen. Für den Fall von Bi/Si(111)-7x7 tritt also ein BEEM-Signal an Stufenkanten auf ähnlich wie bei Ag/Si(111)-7x7.

Kommen wir nun zu der Untersuchung auf einem (100) Silizium-Substrat. Den Beweis liefern die BEEM-Messungen an diesem System (Abbildung 77). Das Inset zeigt die Topografiemessung der Bi/Si(100)-Probe. Die Linienprofile zeigen wieder die Messsignale für den BEEM-Strom in Vorwärts- (rot) und in Rückwärtsscanrichtung. Diesmal liegen die Signale zwar wieder übereinander, jedoch beobachtet man an den Stufenkanten einen nicht konsistenten Ausschlag. So sind die Signale an den Stufenkanten innerhalb eines Linescans für eine Aufwärts und eine Abwärtsstufe vom Vorzeichen her verschieden. Zusätzlich unterscheiden sich die Stufenkantensignale abhängig von der Scanrichtung im Vorzeichen. Der Gesamt-BEEM-Strom ist nahezu konstant. All dies sind Indizien dafür, dass die Kantensignale in diesem Fall ein elektronisches Übersprechen der Topografiearegelung sind, da dort der z-Hub solche entsprechenden Vorzeichen produziert.



**Abbildung 77**

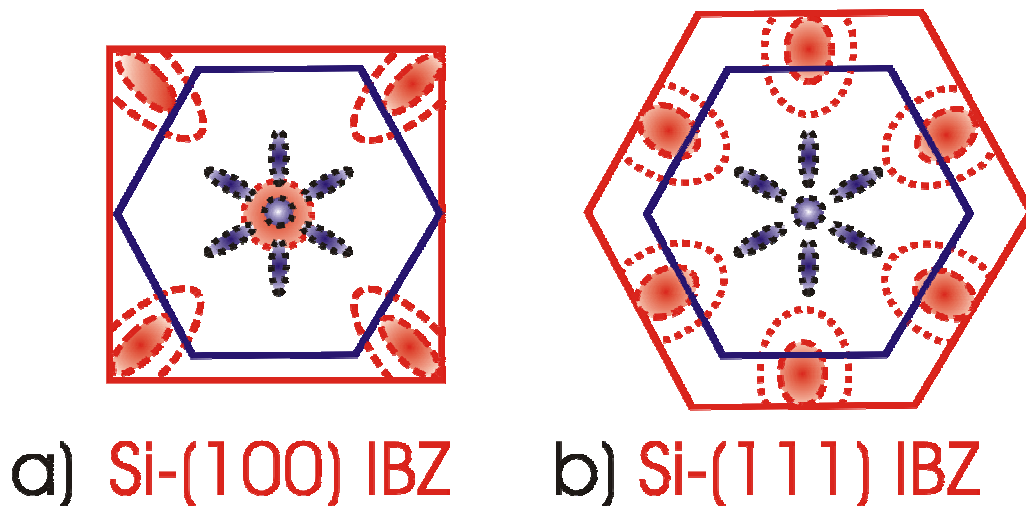
Linescans der Kantensignale für Bi/Si(100) für Scanrichtungen von links nach rechts (rot) und zurück (schwarz). Die Kantensignale sind bei festem BEEM-Offset gegenläufig sind. Inset: entsprechender Topografieausschnitt ( $U_{\text{Spitze}} = -2 \text{ V}$ ,  $I_{\text{Tunnel}} = 25 \text{ pA}$ ,  $100 \times 46 \text{ nm}^2$ ).



Es lässt sich als Fazit ziehen, dass für das System Bi/Si(100) im Rahmen der Messgenauigkeit kein Stufenkantensignal gefunden werden konnte.

### Diskussion der Ergebnisse für BEEM an Bi/Si

Eine Besonderheit der Metallschichten aus Gold oder Silber ist die projizierte Bandlücke der Metallschicht in (111)-Richtung. Wie bereits besprochen sorgt sie dafür, dass die Elektronen im Fall für Si(100) als Substrat das Leitungsbandminimum am Gamma Punkt gar nicht erst erreichen können. Folglich ist dieser Unterschied der verschieden orientierten Oberflächen für die Elektronen nicht sichtbar. Dies ändert sich, wenn man ein Deckelektrodenmaterial verwendet, das eine Injektion von Elektronen auch in der Nähe des Gammapunkts zulässt. Solch ein Material ist Wismut [Ast01, Ast03, Kim05] (siehe Abbildung 78).



**Abbildung 78**

a) Projizierte Fermifläche von Bi(111) (blau, [Ast01]) überlagert mit der Grenzflächenbrillouinzone (IBZ) für Si(100) und b) Si(111). Für Si(100) hat man einen Überlapp am Gammapunkt, so dass im Vergleich mit Si(111) dieser Unterschied für Bi/Si-Filme Auswirkungen haben sollte.<sup>17</sup>

Um die Diskussion des Elektronentransports zu vereinfachen, sei die Propagationswahrscheinlichkeit der Elektronen durch einen nach außen schwächer werdenden Vollkegel beschrieben. Dies bedeutet, dass auf einer Terrasse die Injektion und Propagation in erster Linie um den Gamma Punkt herum lokalisiert ist, während der Kegel an einer Stufenkante leicht gegenüber der Oberflächennormalen verkippt ist. Für die propagierenden ballistischen Elektronen heißt das, dass der Unterschied der Bandstruktur der beiden Siliziumoberflächen am Gammapunkt sichtbar wird. Im Fall von Si(111) ist die Situation verglichen mit Gold oder

---

<sup>17</sup> Die Fermifläche für Bi(111) wurde in diesem Fall auf die Größe der verspannten Bi(111) Schicht skaliert.

---

Silber nicht bedeutend anders, da hier am Gammapunkt keine freien Zustände im Silizium existieren und man wieder auf die Leitungsbandminima (LBM) am Rand der Brillouinzone angewiesen ist. Da bei Injektion an einer Stufenkante wieder den Überlapp mit den LBM erhöht, erhält man auch hier ein erhöhtes BEEM-Signal an den Wismutstufenkanten.

Für ein Si(100)-Substrat ist die Situation anders. Da im Gegensatz zu Silber auch in unmittelbarer Nähe zum Gammapunkt Elektronen in das Bi-Substrat injizieren können, gibt es einen Überlapp mit dem im Silizium vorhandenen Leitungsbandminimum Grenzfläche. Dies stimmt für den Fall der Injektion in eine Terrasse. Wenn sich die Tunnelspitze nun über einer Bi-Stufe befindet, wird wieder um eine höhere  $k_{||}$ -Verteilung herum injiziert. Jedoch ist der Unterschied im Injektionswinkel nicht besonders groß, so dass weiterhin ein bedeutender Anteil an Elektronen in der Nähe des Gamma Punkts injiziert wird. Für die Transmission an der Grenzfläche ändert sich zwar auch der Überlapp der Elektronenpfade mit den Leitungsbandminima im Silizium, jedoch ist der Effekt relativ gering, da man den Injektionskegel nur leicht um den Gammapunkt herum verschoben hat. Das Resultat ist ein nicht merklich veränderter BEEM-Strom an den Stufenkanten.

Zusammenfassend bestätigen unsere Ergebnisse das zur Erklärung herangezogene; einfache Modell zum ballistischen Transport von Mario Dähne [Däh00].

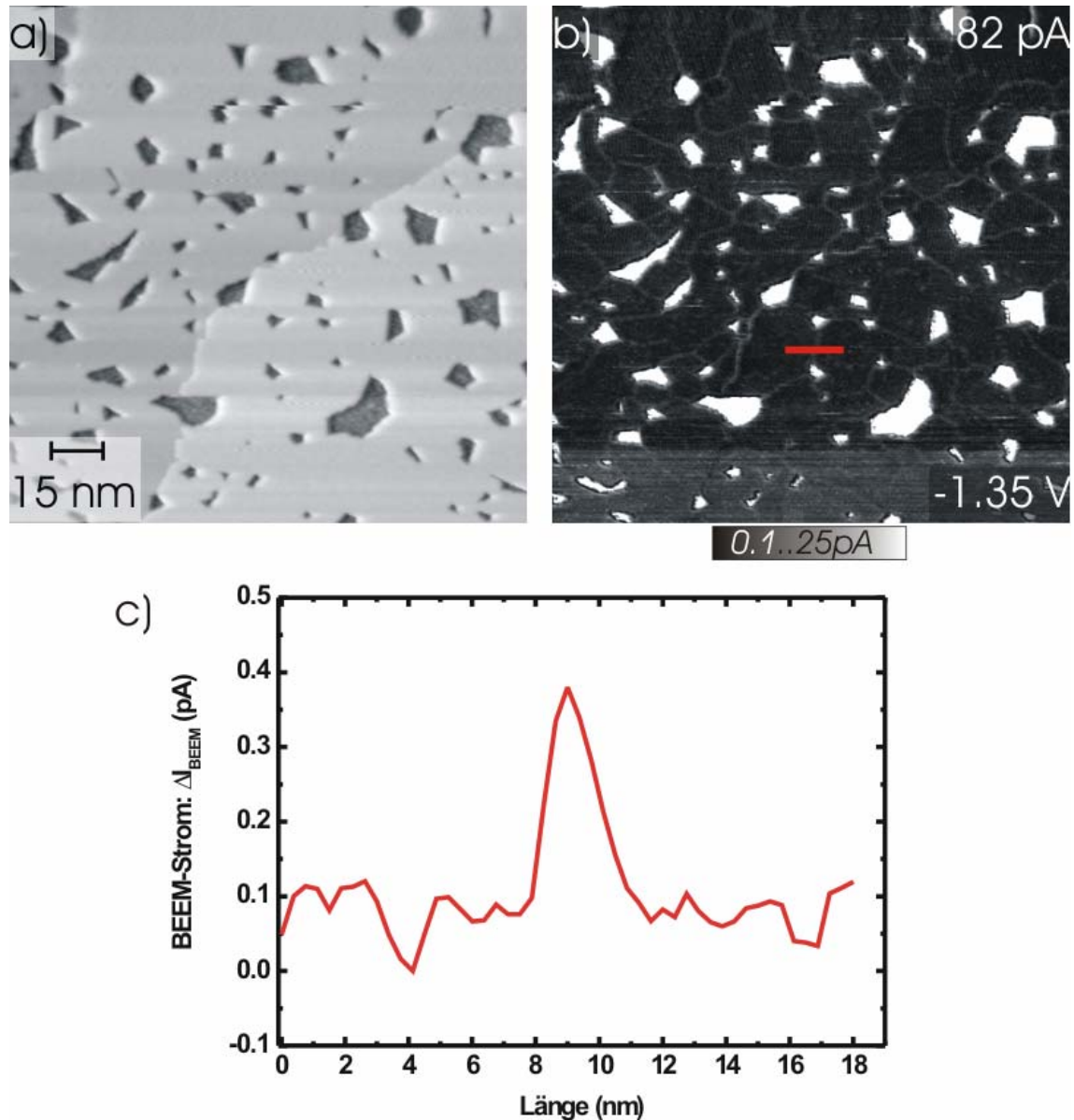
Abschließend ist zu bemerken, dass in diesem Kapitel der in der Theorie besprochene einfache Formalismus zur Beschreibung des BEEM-Stroms nicht anzuwenden ist. Denn im Gegensatz zu dort, spielen hier die Bandstrukturen von Metallschicht und Halbleiter eine tragende Rolle. Ohne sie ist ein Zustandekommen der Kantensignale nicht zu erklären.

### 5.2.3 Weitere Kontrasteffekte im BEEM-Strom

Neben den Signalen an Stufenkanten wurden für das System Bi/Si weitere Effekte gefunden, die Einfluss auf das BEEM-Signal haben.

#### Korngrenzen im BEEM

Die Bilderserie in Abbildung 79 zeigt Topografie- und BEEM-Signale für eine sehr dünne Schicht Wismut auf Si(111).



**Abbildung 79**

$150 \times 150 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -1.35 \text{ V}$ ,  $I_{\text{Tunnel}} = 82 \text{ pA}$ . a) Topografie einer dünnen Bi/Si(111)-7x7-Schicht. Von rechts nach links unten verläuft eine überwachsene Siliziumstufe durch das Bild. Die dunkel erscheinenden Bereiche weisen keine epitaktische Struktur mehr auf. b) Das BEEM-Bild zeigt neben der maximalen Transmission an den Löchern feine Linien, die Bi-Korngrenzen zuzuordnen sind. Der Kontrast ist so gewählt, dass die Korngrenzen zu erkennen sind. c) Linienprofil über das BEEM-Signal der in (b) markierten Korngrenze.

Diese Daten wurden am Rand eines durch das Maskensystem aufgedampften Wismutfilms aufgenommen. Dort befindet man sich im auslaufenden Schattenbereich der Maske. Die in Abbildung 79a zu sehenden Vertiefungen sind Löcher im Wismutfilm, die bis auf das Substrat oder den Wettinglayer heruntergehen. Innerhalb der Löcher ist im STM eine Adsorbatbedeckung zu beobachten. Diese hat eine deutlich höhere Rauigkeit als die flachen Bi-

---

Terrassen. Von rechts oben nach links unten verläuft eine mit Bi bedeckte Siliziumstufe, was man an der Höhendifferenz und der Stufenrichtung erkennen kann. Im BEEM-Bild erscheinen die Löcher des Bi-Films als helle Flächen, wobei das Signal so groß ist, dass der BEEM-IVC in Sättigung ist. Hieraus lässt sich schließen, dass der Bi-Film in diesem Bereich nicht mehr geschlossen ist. Vielmehr injiziert man quasi direkt in den Halbleiter und sieht im BEEM-Strom den gesamten Injektionsstrom. Bei genauerer Betrachtung des BEEM-Bilds fallen zusätzlich feine Linien auf, die einen um ca.  $0.25\text{ pA}$  erhöhten BEEM-Strom haben (Abbildung 80c).

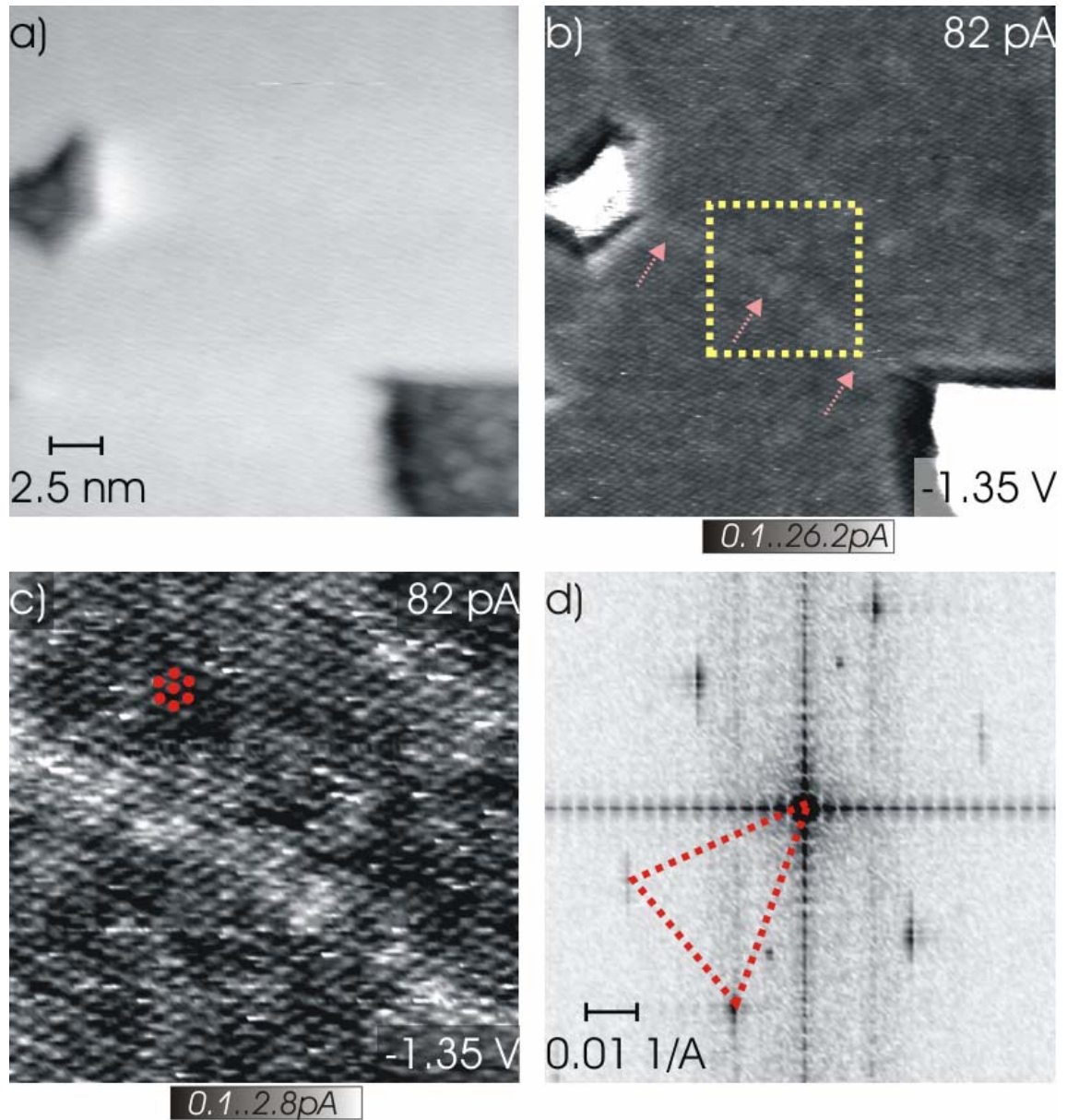
Ähnliche Effekte im BEEM-Signal wurden auch schon für andere Systeme beobachtet. So zeigen die Arbeiten von Känel et al. für das System  $\text{CoSi}_2$  auf  $\text{Si}(111)$  quasi atomare Auflösung von Versetzungen an der Grenzfläche und Oberflächendefekten [Sir99, Mey98].

Verglichen mit diesen Arbeiten können die Linien in unseren BEEM-Bildern Korngrenzen des Wismutfilms zugeordnet werden. Scheinbar ist der Effekt der Korngrenzen auf den ballistischen Transport aber so gering, dass er erst bei sehr niedrigen Bedeckungen detektierbar ist. Es ist jedoch durchaus bemerkenswert, dass ein BEEM-Experiment an einer so dünnen Schicht funktioniert. Das heißt nämlich, dass auch die wenigen atomaren Lagen Wismut (zwei bis vier) elektrisch leitfähig sind.

### **Atomare Auflösung in BEEM**

Zusätzlich zu den Korngrenzen ist es gelungen, eine atomare Auflösung der Wismutatome im BEEM-Signal zu erhalten.

Abbildung 80 zeigt in (a) einen Zoom auf einen Bereich des sehr dünnen Bi-Films, wobei man oben links und unten rechts je ein Loch in der Bi-Schicht sieht. Das zugehörige BEEM-Signal in (b) zeigt wieder den Kontrast an einer Korngrenze (Pfeile). Die Löcher weisen das volle Transmissionssignal des Injektionsstroms auf. Allerdings kann man bereits eine kurzwellige Modulation im BEEM-Signal auf der Bi-Terrasse erkennen. Um diese deutlicher zu zeigen, ist in (c) ein Zoom der Markierung in Abbildung 80b dargestellt. Durch die Kontrastanpassung erkennt man die im BEEM-Strom aufgelösten Wismutatome (zusätzlich rot hervorgehoben). Eine Fouriertransformation des STM-Bildes in (d) zeigt die hexagonale Einheitszelle der  $\text{Bi}(111)$ -Oberfläche (rot), wobei man eine Verzerrung des Fourierbildes erkennt. Diese Verzerrung ist das Resultat einer thermischen Drift während des Scans, die in den STM-Bildern nicht korrigiert wurde.



**Abbildung 80**

$25 \times 25 \text{ nm}^2$   $I_{\text{Tunnel}} = 82 \text{ pA}$   $U_{\text{Spitze}} = -1.35 \text{ V}$ . a) Bi/Si(111)-7x7 Topografie. c) BEEM-Signal mit atomarer Modulation und erhöhtem Signal an einer Korngrenze. c) Detailaufnahme des in b) markierten Bereichs mit atomarer Auflösung. d)  $0.1 \text{ / \AA}$  Fouriertransformierte von (c). Das Hexagon der Bi(111) Struktur ist durch thermische Drift verzerrt.

Zwischen den beiden atomar aufgelösten Bereichen in der Nähe der Korngrenze kann man im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Unterschied in den Wismutstrukturen erkennen. Es scheinen sich also zwei gleiche Domänen zu treffen, die jeweils nur einen anderen Nukleationsursprung besitzen. Dies stimmt mit der weiter oben präsentierten LEED-Analyse überein. Aufgrund des Auftretens von nur sechs Bi-Spots, hat man es lediglich mit um  $60^\circ$  rotierten Domänen zu tun, die dann wieder äquivalent zueinander sind. Da man die atomare Auflösung

---

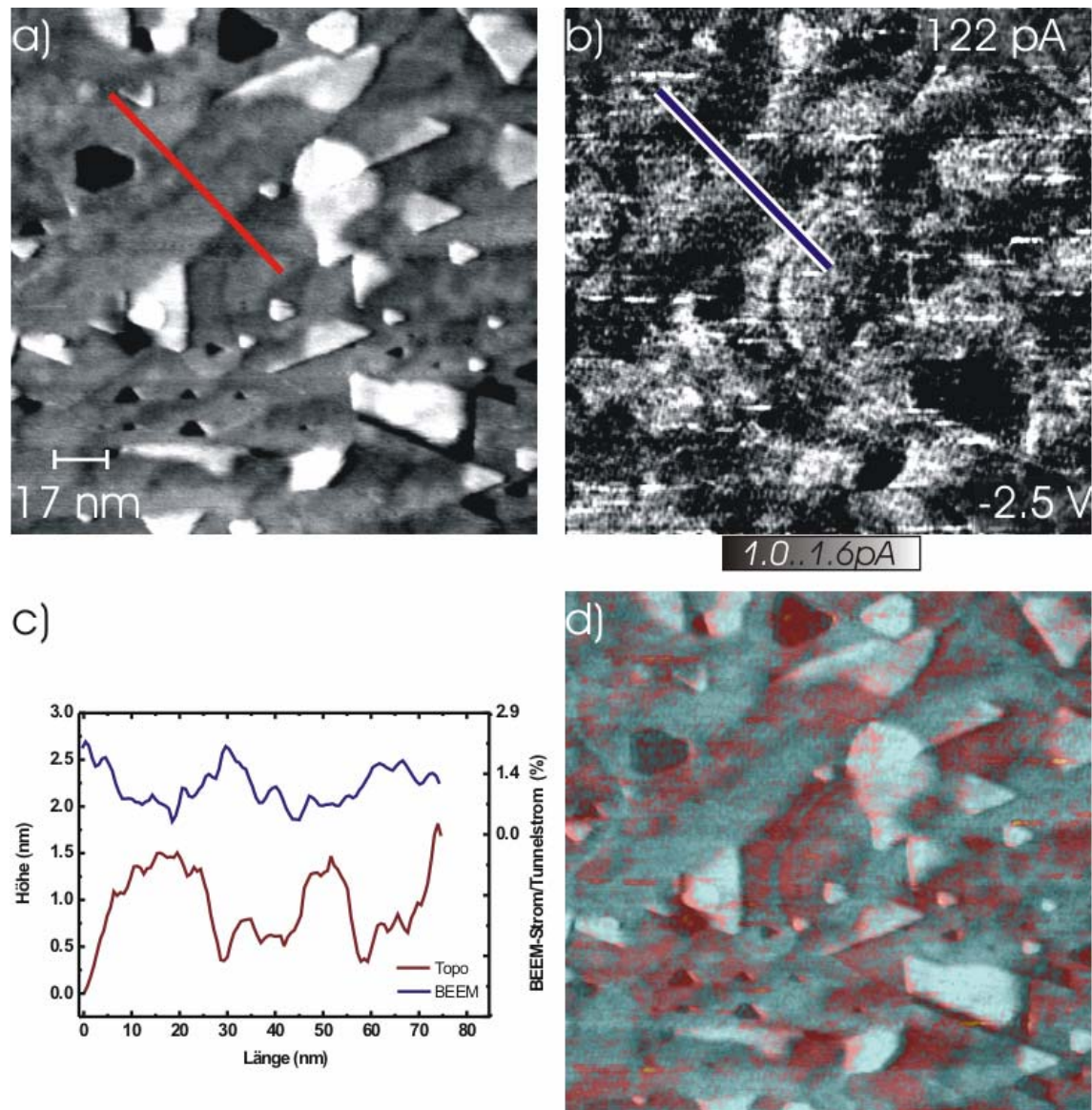
in der simultan aufgenommenen Topografiedaten nicht sieht, stellen die BEEM-Experimente eine effektive Methodik zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen dar, wobei die Auflösung nicht so sehr von der Schärfe der Tunnelspitze bestimmt zu sein scheint. Offenbar sind die detektierten ballistischen Elektronen beim Injektionsprozess schärfer fokussiert als die nicht ballistischen.

Sirringhaus et al. konnten für das System  $\text{CoSi}_2$  auf Si ebenfalls atomare Auflösung im BEEM-Signal erzielen. Dabei war diese ein Resultat der Rekonstruktion der Oberfläche der Deckelektrode [Sir95, Sir99]. Sie erklärten das Zustandekommen der atomaren Auflösung im BEEM-Signal mit einer Variation der Impuls- und Energieverteilung bei der Injektion. Reuter et al. machen den Einfluss von Oberflächenzuständen auf den Injektionsprozess für die atomare Auflösung im BEEM-Signal verantwortlich [Reu98].

### **Si(100)-2x1 Terrassenkontrast im BEEM-Signal**

Ein weiterer Effekt tritt auf, wenn man als Halbleitersubstrat einen Si(100) Einkristall vorliegen hat. In Abbildung 81 ist eine BEEM-Messung an Bi/Si(100) System präsentiert. In der Topografieaufnahme (a) kann man die überwachsenen Siliziumstufen schwach erkennen. Das simultan gemessene BEEM-Bild (b) weist eine leichte Ondulation auf, die mit dem Abstand der Siliziumstufen übereinstimmt. Dabei ist die auftretende Amplitude der Ondulation sehr gering (nur ca.  $0.1 \text{ pA}$ ) wie das Linienprofil in (c) zeigt. Zur besseren Zuordnung der Ondulation ist in (d) das BEEM-Signal in Falschfarben halbrtransparent mit dem Topografiebild überlagert. Nun kann man relativ gut erkennen, dass die Ondulation im BEEM-Strom mit den überwachsenen Siliziumstufen zusammenfällt.

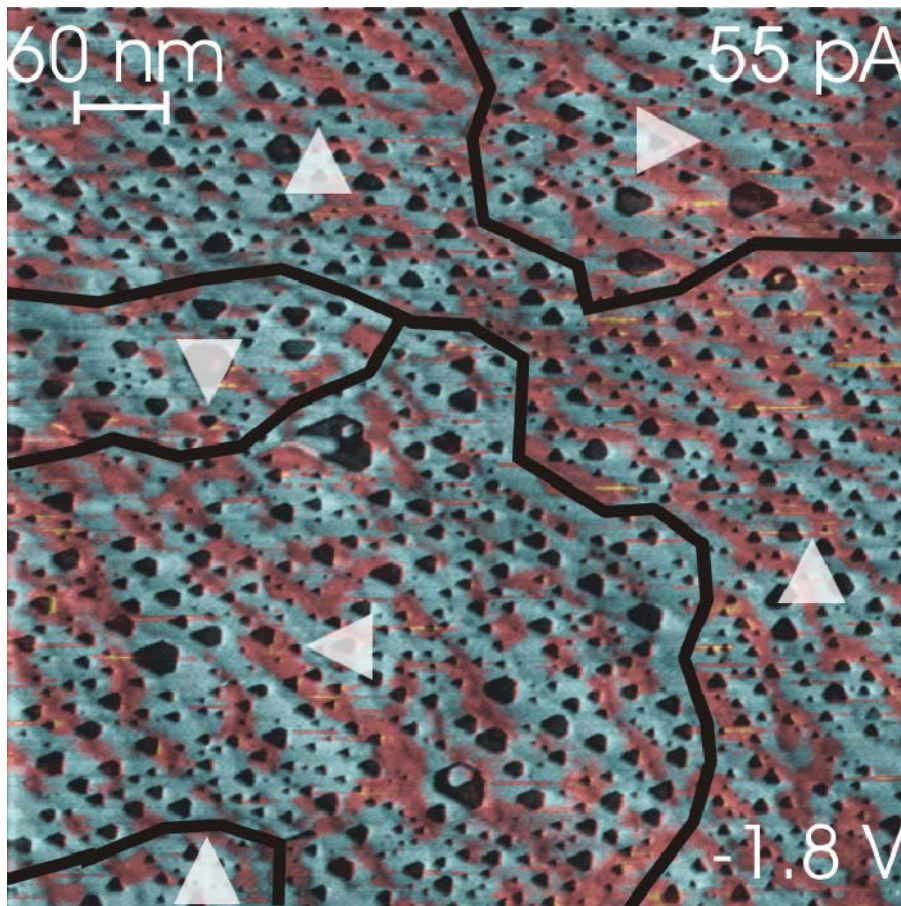




**Abbildung 81**

Bi/Si(100)-2x1,  $170 \times 170 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -2.5 \text{ V}$ ,  $I_{\text{Tunnel}} = 122 \text{ pA}$ . a) In der Topografie durchscheinen die überwachten Siliziumstufen den Wismutfilm. b) Im BEEM Signal ist eine Modulation zu erkennen. c), d) Diese lässt sich den verschiedenen Si-Terrassen zuordnen.

Abbildung 82 bestätigt diese Analyse, indem das sehr große Übersichtbild ( $600 \times 600 \text{ nm}^2$ ) einen Bereich mit drei verschiedenen Domänen aufweist. Dort wurde über die Topografiedaten direkt das BEEM-Signal überlagert, um die Korrelation zwischen den in der Topo- und BEEM-Darstellung sichtbaren Siliziumterrassen zu verdeutlichen. Zwar ist kein Kontrast an einer Domänengrenze zu erkennen, jedoch ändern die dreieckig erscheinenden Löcher des Wismutfilms bei gleicher Tiefe ihre Orientierung. Dies ist ein sicheres Indiz für den Wechsel einer Domäne.



**Abbildung 82**

$600 \times 600 \text{ nm}^2$ ,  $I_{\text{Tunnel}} = 55 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -1.8 \text{ V}$ . Große Übersicht der Bi/Si(100) Probe. Wieder zeigt die Überlagerung mit dem BEEM-Signal die Relation zwischen Siliziumterrassen und BEEM-Modulation. Die Dreiecke indizieren 6 verschiedene Bi-Domänen, die durch die Orientierung der dreieckigen Löcher in der Wismutschicht bestimmt werden können.

Als Fazit lässt sich aus dieser Messreihe ziehen, dass die in den Daten beobachteten Wismutdomänen sehr groß sind (bis zu  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ) und viele Siliziumstufen überwachsen.

### **Diskussion des Terrassenkontrast bei Bi/Si(100)-2x1**

Bei einem Si(100)-2x1-Einkristall treten für aufeinander folgenden Si-Stufenkanten abwechselnd (2x1)-Terrassen und (1x2)-Terrassen auf. Die Auswertung des Wachstumsmodus für Bi auf Si(100) (Kapitel 4.3) hat bereits gezeigt, dass Wismut ebenfalls zweidomänig mit zwei um  $90^\circ$  zueinander rotierten Bi-Domänen auf den Si(100)-2x1-Proben aufwächst. Bei der Auswertung von Domänengrenzen des Bi-Films hat sich gezeigt, dass die Orientierung der jeweiligen Wismutdomäne zwar von der Orientierung des Substrats am Nukleationsursprung abhängt, dann jedoch die Siliziumstufen solange überwachsen werden, bis sie auf einen weiteren Domäne trifft. Als Folge befinden sich unter einer (111)-orientierten Wismutdomäne durchaus mehrere verschieden orientierte Siliziumterrassen. Innerhalb der Wismutdomäne

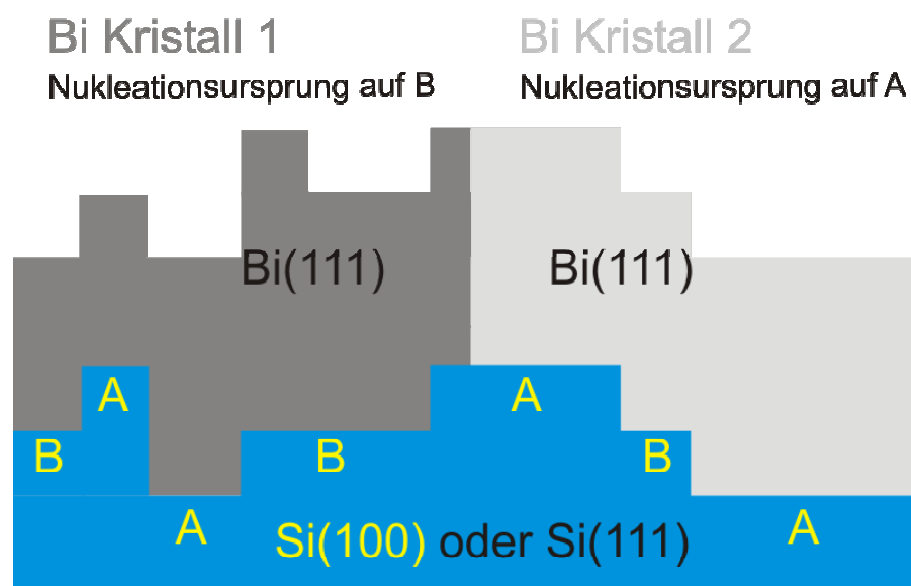


wechselt daher an jeder überwachsenen Siliziumstufe die jeweilige Grenzfläche zwischen Wismut und Silizium. Dies entspricht einer Inhomogenität an der Grenzfläche, auf die man bei BEEM-Messungen sensitiv ist. Offenbar ist die Kopplung der (111)-Wismutdomäne von der darunterliegenden Substratorientierung abhängig, so dass ein Kontrastmechanismus für den BEEM-Strom vorliegt.

Diese Resultate zeigen ebenfalls, dass BEEM-Messungen neue Erkenntnisse zum Verständnis vom Wachstum metallischer Schichten auf Halbleitersubstraten ermöglichen.

### Fazit zu Kapitel 5.2

Neben den Ag/Si-Schottkydioden erlaubt vor allem die Analyse der Wismut/Silizium-Schottkydioden mittels BEEM weitergehende Informationen zum Wachstumsprozess der Metallfilme. Die Auflösung von Korngrenzen und überwachsenen Siliziumstufen bei Bi/Si lässt Rückschlüsse auf die Morphologie und den Wachstumsprozess zu. Zusätzlich ermöglicht die atomare Auflösung im BEEM-Signal, selbst bei relativ stumpfen Tunnelspitzen, eine präzise Analyse der Oberflächenstruktur des Metallfilms. Abbildung 83 fasst das Wachstum von Wismut auf Silizium zusammen. Diese Ergebnisse bestätigen die Wachstumsanalyse mittels LEED und STM aus Kapitel 4.3.



**Abbildung 83**

Wachstumsskizze für Wismut auf Si(100) und Si(111). Dabei indizieren A und B abwechselnd orientierte (2x1)-Terrassen auf einem Si(100)-Substrat. Für Si(111) fällt diese Unterscheidung weg

Neben den Informationen zum Wachstum lassen sich die elektronischen Transporteigenschaften der Schottky-Dioden bis auf atomarer Skala bestimmen. Wismutfilme auf Silizium eignen sich sehr effiziente Dioden, was die Ausbeute an BEEM-Strom für den jeweiligen Injektionsstrom zeigt. Bezüglich der Homogenität der Transmissionseigenschaften lassen sich keine eindeutigen Vorteile für ein bestimmtes System ausmachen. So treten an Wismutstufenkanten bei Bi/Si(111)-Proben zusätzliche BEEM-Signale auf. Diese Inhomogenität ist für ein Si(100)-Substrat, wie gezeigt, kaum vorhanden. Stattdessen tritt hier eine Variation durch verschieden orientierte Siliziumterrassen auf. Im Vergleich zu den Kantensignalen bei einem Si(111) ist die Intensität bei diesen Inhomogenität bedeutend kleiner, aber nicht so lokal wie die Kantensignale.

Die Kontrastmechanismen bei BEEM fasst die folgende Tabelle zusammen:

	<b>Bi/Si(100)-2x1</b>	<b>Bi/Si(111)-7x7</b>
Überwachsene Si-Terrassen	<i>Topo- und BEEM-Kontrast</i>	<i>Topokontrast</i>
Bi-Stufenkanten	<i>Topokontrast</i>	<i>Topo- und BEEM-Kontrast</i>
Bi-Domänengrenzen	<i>Topo- und BEEM-Kontrast</i>	<i>Topo- und BEEM-Kontrast</i>
Bi-Atome	<i>Topo- und BEEM-Kontrast</i>	<i>Topo- und BEEM-Kontrast</i>
Atomare Höhenunterschiede	<i>Topokontrast</i>	<i>Topokontrast</i>
Löcher im Bi-Film	<i>Topo- und BEEM-Kontrast</i>	<i>Topo- und BEEM-Kontrast</i>

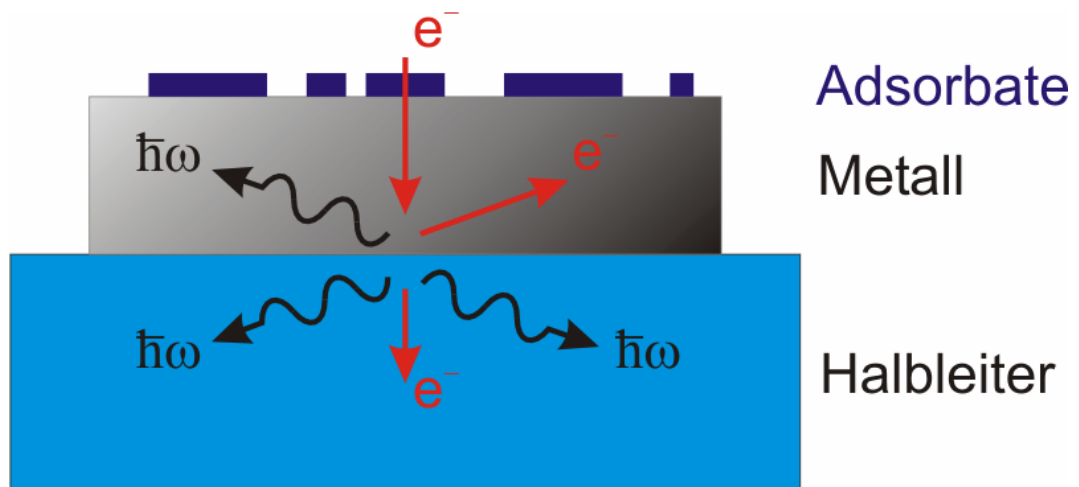
Beide Probentypen eignen sich als ballistische Detektoren, da die Inhomogenitäten entweder sehr lokalisiert sind (Stufenkanten) oder im Mittel als konstant angenommen werden können (Si(100)-Terrassen). Hinzu kommt die geringe Oberflächenrauigkeit der Wismutfilme [Nag00, Bob07].

### 5.3 Ballistischer Transport durch Molekülschichten

In den bisherigen Untersuchungen wurden die *in situ* präparierten Schottky-Dioden mittels BEEM analysiert. In den folgenden Experimenten dagegen werden die Bi/Si-Schottky-Dioden als Detektoren für ballistische Elektronen eingesetzt.

Organische Moleküle werden immer noch als zukunftssträchtige Materialien zur Implementierung in Bauelemente angesehen. Auch die Ausnutzung des ballistischen Transports wurde bereits durch Konzepte für ballistische Elektronen Transistoren auf Siliziumbasis [Tim99] oder aus Carbon Nanotubes [Jav03] präsentiert. Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sollen diese beiden interessanten Fragestellungen miteinander verschmelzen.

Wie bereits in Kapitel 4.4 gezeigt, bilden die organischen Moleküle PTCDA und  $C_{60}$  geordnete Strukturen auf den Wismutfilmen. Nun soll der ballistische Transport durch dieses dreilagige Schichtsystem analysiert werden. Dabei ist die gewohnte BEEM-Geometrie in sofern modifiziert, dass man die zu untersuchende Molekülschicht oben auf die Deckelektrode der Schottky-Diode platziert wird (Abbildung 84).



**Abbildung 84**

Schema des neuartigen BEEM-Konzepts zur Untersuchung von Adsorbatschichten. Die Diode dient als Detektor für transmittierte Elektronen.

Damit wird, abweichend von den gängigen BEEM-Untersuchungen, der Schwerpunkt auf den Injektionsprozess und die Kopplung der Adsorbatschicht zur Deckelektrode untersucht. Zwar wurde bereits in den Arbeiten von Narayanamurti die Möglichkeit angesprochen, BEEM als niederenergetisches Elektronenmikroskop zu betreiben [Lee96], jedoch brachte man dort die zu untersuchende Struktur zwischen die metallische Deckelektrode und das Halbleitersubstrat.

---

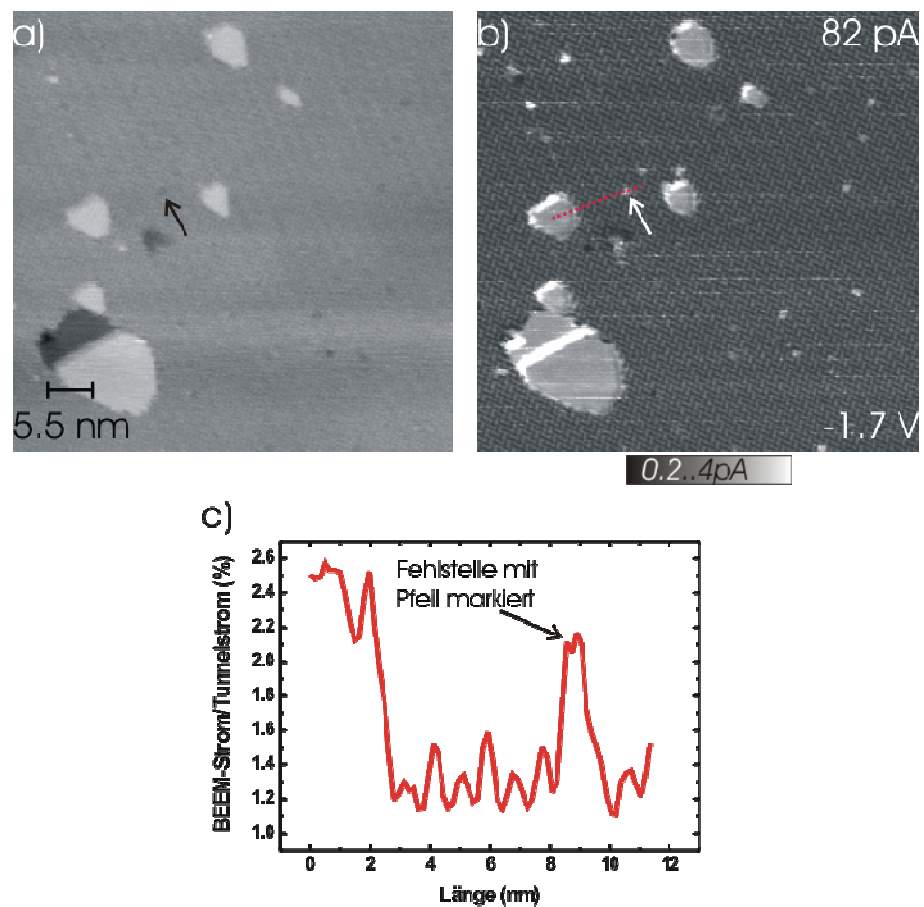
Zunächst wurden Submonolagenbedeckungen von PTCDA und  $C_{60}$  in verschiedenen Kombinationen untersucht. Dabei wurden die Proben analog zu Kapitel 4.4 präpariert. So gelang es, eine geordnete Submonolagenbedeckung der Moleküle auf den Dioden zu erzeugen. Dadurch erhält man einen Vergleich des BEEM-Stroms für bedeckte und unbedeckte Bereiche. Die Präparation einzelner, isolierter Moleküle erfordert entweder tiefere Probertemperaturen oder die Auswahl anderer Moleküle, die schon bei Raumtemperatur feste Adsorptionsplätze finden. Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht [Ban07].

### 5.3.1 BEEM an PTCDA

#### BEEM an PTCDA / Bi / Si(111)-7x7

In einer ersten Messreihe wurden Submonolagenbedeckungen von PTCDA untersucht. Als Substrat wurde zunächst Bi/Si(111)-7x7 gewählt, da dort eine große Homogenität des Schottkydetektors vorliegt und man es quasi mit einem eindomänigen Templat zu tun hat.

Abbildung 85 zeigt in (a) die Topografie einer mit PTCDA bedeckten Bi-Schicht. Der dunklere, leicht modulierte Bereich ist vollständig mit Molekülen bedeckt. Nur an wenigen Stellen sieht man die Wismutschicht, erkennbar an den dreieckig erscheinenden Inseln, die zumeist unbedeckt sind. Der Pfeil markiert beispielhaft eine molekulare Fehlstelle in der PTCDA-Schicht. In (b) sieht man das entsprechende BEEM-Bild, wobei sofort auffällt, dass die Transmission der Molekülschicht um ca. 50 % gegenüber dem reinen Wismut reduziert ist. Zusätzlich ist im molekülbedeckten Bereich eine starke Modulation im BEEM-Strom sichtbar. Es fallen einzelne Hotspots auf, das gleiche BEEM-Signal besitzen wie das blanke Wismut. Bei genauerer Betrachtung sind diese Hotspots stets mit einer molekularen Fehlstelle in der Topografie korreliert. Im Linienprofil (c) erkennt man an der markierten Position die höhere Transmission der Bi-Insel, darauf folgend die molekulare Modulation und die Fehlstelle in der PTCDA-Schicht. An ihr wird, anstatt in ein Molekül, direkt in das Wismut injiziert.

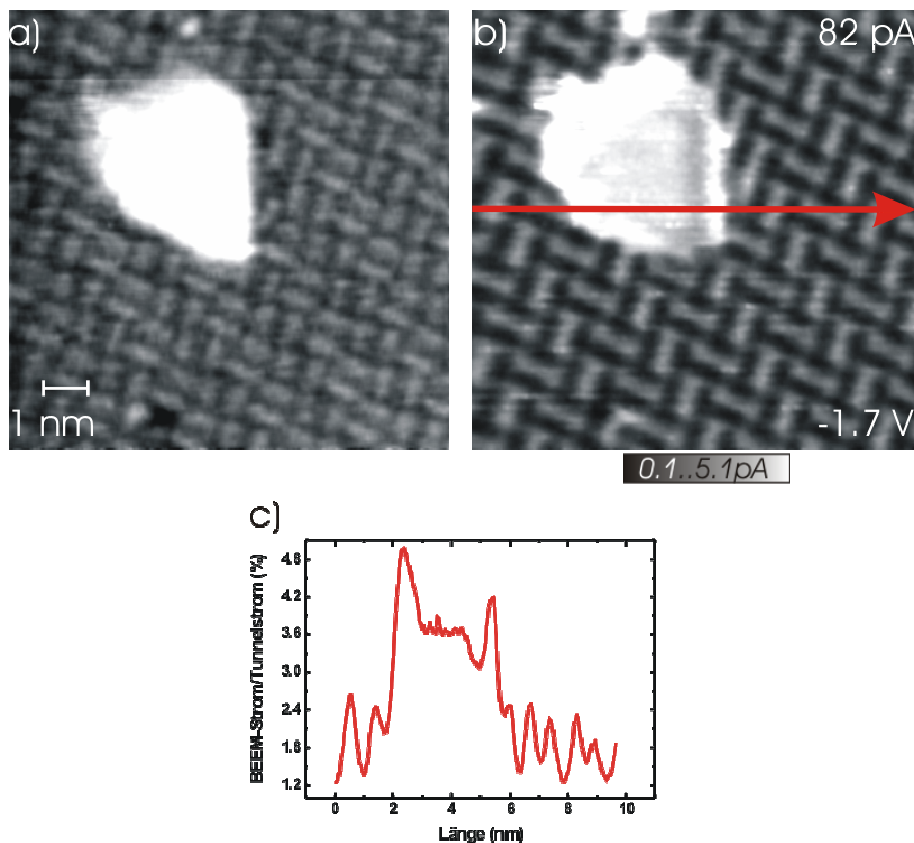


**Abbildung 85**

PTCDA/Bi/Si(111)-7x7;  $55 \times 55 \text{ nm}^2$   $I_{\text{Tunnel}}=82 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Spitze}}=-1.7 \text{ V}$ .

a) Die Wismutoberfläche ist beinahe vollständig mit PTCDA bedeckt. Nur die Inseln und wenige Löcher der Bi(111)-Schicht sind unbedeckt. Der Pfeil markiert eine molekulare Fehlstelle. b) Die Korrugation des BEEM-Signals zeigt die Molekülstruktur deutlicher als die Topografieaufnahme. c) Das Linienprofil entlang der roten Linie in (c) zeigt, dass die molekulare Fehlstelle aus (a) annähernd die gleiche BEEM-Intensität hat, wie die unbedeckte Bi-Insel.

Abbildung 86 zeigt hochaufgelöste BEEM-Bilder der PTCDA-Schicht, wobei sowohl in der Topografie (a), als auch im BEEM-Signal (b) eine molekulare Auflösung erreicht wurde. Das Linienprofil (c) zeigt die molekulare Korrugation im BEEM-Strom und die höhere Transmission der Wismutterrassen. Mit Hilfe der beiden Bilddaten kann man die Einheitszelle der PTCDA-Schicht bestimmen, deren Periodizität auch im BEEM-Strom wiedergegeben wird. Auffällig ist, dass die Moleküle im Topografie- und im BEEM-Signal verschieden erscheinen.

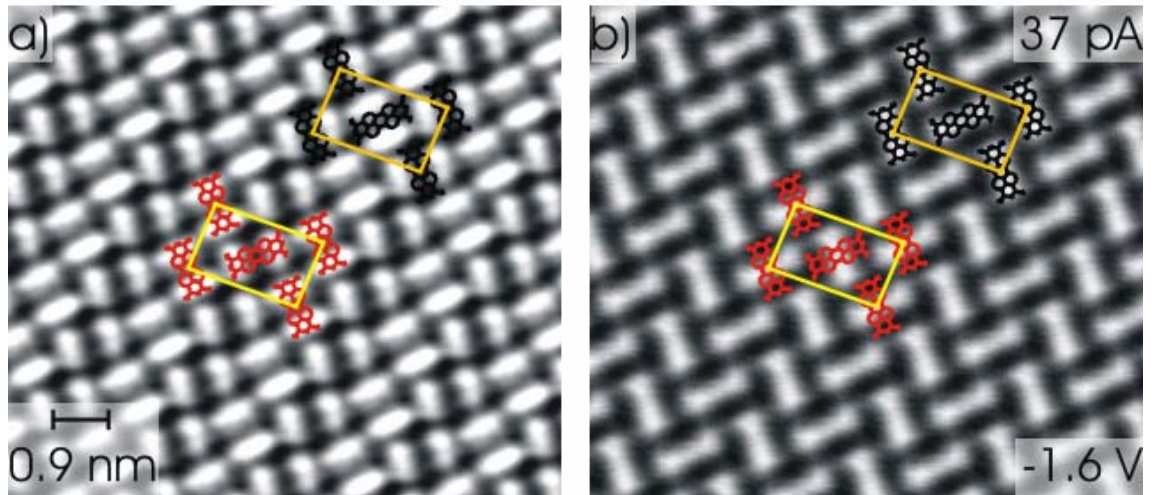


**Abbildung 86**

PTCDA/Bi/Si(111)-7x7,  $9.8 \times 9.8 \text{ nm}^2$ ,  $I_{\text{Tunnel}}=82 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Spitze}}=-1.7 \text{ V}$ .

- a) Topografiebild einer unbedeckten Wismutterrasse inmitten einer PTCDA-Domäne. Die intermolekulare Auflösung der Moleküle ist gut zu erkennen. b) Im BEEM-Bild hat die Wismutterrasse eine höhere Transmission. Die Anzahl der Moleküle scheint geringer zu sein als in der Topografie ( $0.1 \text{ pA}$ - $5.1 \text{ pA}$ ).  
c) Linienprofil des BEEM-Signals von links nach rechts über die Wismutterrasse. Die Modulation der Moleküle und die Transmission der Terrasse sind gut zu erkennen.

Die Bilder in Abbildung 87 zeigen ein über die Einheitszellen gemitteltes STM- und das zugehörige BEEM-Bild (a, b). Die genaue Ausrichtung der Moleküle in der Einheitszelle ist aus den Bildern nicht zu erschließen. Die PTCDA-Strukturmodelle in der Herringbone-Einheitszelle sind den Daten daher in zwei möglichen Ausrichtungen überlagert. In der Topografie besteht ein PTCDA-Molekül aus zwei Maxima, während es im BEEM-Bild nur ein Maximum aufweist.



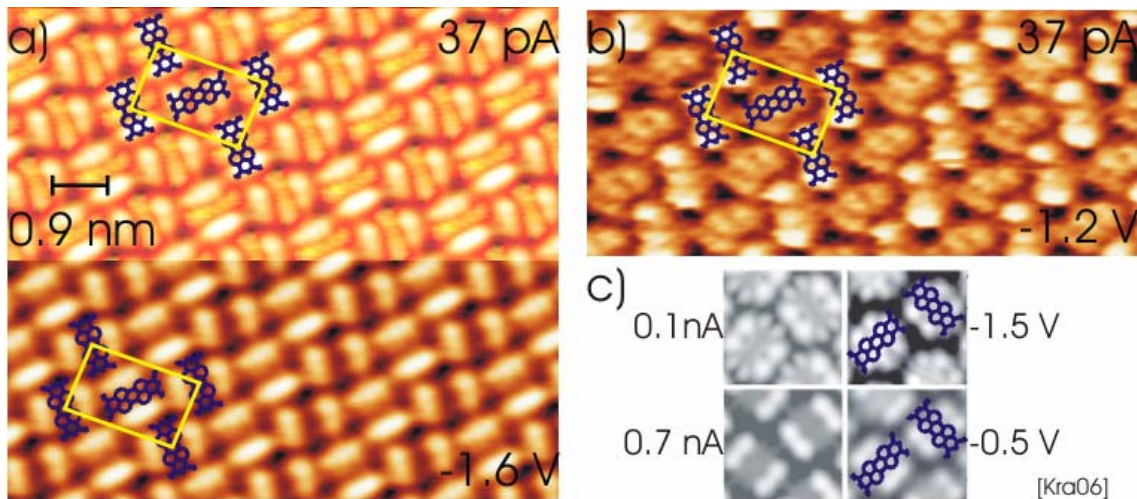
**Abbildung 87**

a) Über Einheitszellen gemitteltes Topografie- und (b) zugehöriges BEEM-Bild. Die Moleküle sind in der Herringboneeinheitszelle in zwei Möglichkeiten als Strukturmodell den Bilddaten überlagert.

### **Diskussion der Ergebnisse zu BEEM an PTCDA auf Bi/Si(111)-7x7**

Zur genaueren Bestimmung der Lage der Moleküle in der Einheitszelle sind im oberen Bereich von Abbildung 88a die BEEM- und Topografiedaten aufaddiert dargestellt, so dass ein PTCDA-Molekül aus drei Maxima zu bestehen scheint. Ein ähnliches Bild wurde am Nanoprobe bei einer reinen Topografiemessung erzielt (Abbildung 88b). Dort weist jedes PTCDA Molekül ebenfalls drei Maxima auf. Leider lässt sich hieraus immer noch nicht die genaue Lage der Moleküle eindeutig festlegen. Zieht man eine Veröffentlichung aus der Arbeitsgruppe Tautz [Kra06] zu Rate, zeigt diese, dass für das System PTCDA/Ag(111) bei vergleichbaren Tunnelbedingungen die langen Seiten der Moleküle als Maxima in der Topografie erscheinen (Abbildung 88c). Dies wird durch einen Vergleich mit berechneten STM-Bildern [Kra06] für das System PTCDA/Ag nachgewiesen. Da die Topografie bei uns ebenfalls zwei Maxima aufweist (Abbildung 88a unten), liegt es eher nahe, für unsere Experimente die gleiche Anordnung der Moleküle anzunehmen.





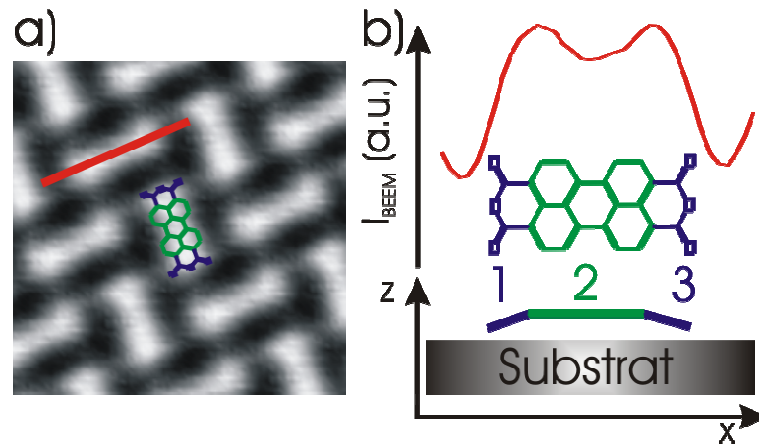
**Abbildung 88**

a)  $8.6 \times 7.7 \text{ nm}^2$ ,  $I_{\text{Tunnel}}=37 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Spitze}}=-1.6 \text{ V}$ ; unten: Topografiedaten; oben: Überlagerung der Topo- mit den BEEM-Daten. b)  $8.6 \times 3.8 \text{ nm}^2$  STM-Bild bei  $U_{\text{Spitze}}=-1.2 \text{ V}$ , aufgenommen am Nanoprobe, wobei das Molekül drei Maxima aufweist; vergleichbar mit den oberen Teil von (a). c) STM- (rechts) und simulierte STM-Daten (links) aus [Kra06], die Maxima liegen an den langen Seiten der Moleküle.

Im Folgenden gehen wir also von der Lage der Moleküle wie im unteren Teil von Abbildung 88a aus.

Davon ausgehend findet die Transmission der ballistischen Elektronen bevorzugt entlang der Moleküle statt. Dabei erscheinen die Moleküle in den BEEM-Bildern als längliche Keulen, die ihrerseits noch jeweils ein leichtes Maximum an den zugehörigen Anhydridgruppen haben (Abbildung 89). Dieser experimentelle Befund kann durch die Lage der Moleküle auf der Oberfläche erklärt werden. So wurde kürzlich gezeigt [Kra06, Tem06], dass PTCDA auf Ag(111) nicht vollständig flach auf der Oberfläche liegt. Stattdessen sind die Anhydridgruppen zur Oberfläche hin gebogen und weisen neben der kürzeren Distanz zur Oberfläche auch eine bessere elektronische Kopplung zum Substrat auf. Damit könnte man auch die leicht erhöhte Transmission an den Anhydridgruppen erklären. Abbildung 89b zeigt in einer schematischen Seitenansicht, dass die Anhydridgruppen (blau 1 und 3) des PTCDA-Moleküls näher zur Oberfläche liegen, als der Perylenkern (grün 2). Das entsprechende Linienprofil durch die BEEM-Daten eines Moleküls weist genau an den Anhydridgruppen Maxima auf, wohingegen der Perylenkern einen geringeren BEEM-Strom liefert.

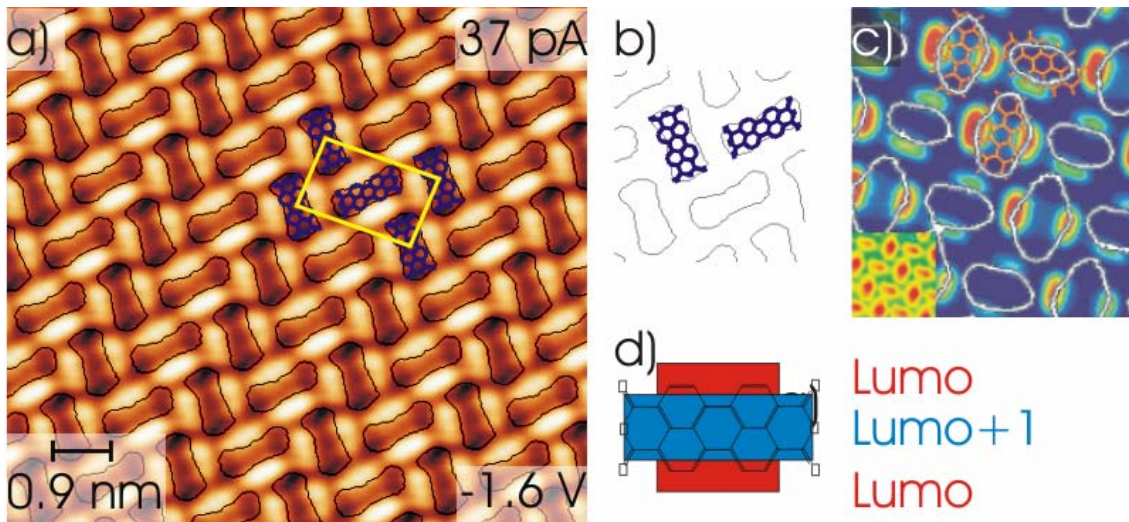




**Abbildung 89**

a) BEEM-Bild und Strukturmodell von PTCDA. b) Unten: Seitenansicht des PTCDA-Moleküls. Die Anhydridgruppen (blau 1 und 3) liegen näher zum Substrat als der Perylenkern (grün 2). Das Linienprofil (rot) an der markierten Stelle in (a) weist an den Anhydridgruppen Nebenmaxima auf.

Aus [Tem06] kann man außerdem entnehmen, dass der *LUMO*-Zustand des freien PTCDA-Moleküls hauptsächlich von den langen Enden des Moleküls, an denen die Wasserstoffatome sitzen, bestimmt wird (Abbildung 90d). Dahingegen trägt der längliche Bereich in der Mitte der PTCDA-Moleküle hauptsächlich zum *LUMO+1* Zustand bei. In der Veröffentlichung von Temirov et al. [Tem06] wurden diese beiden Zustände mit Hilfe der Tunnelspektroskopie aufgenommen (Abbildung 90d). Die dort aufgenommenen  $dI/dV$ -Messdaten (weiße Kontur in Abbildung 90c) des *LUMO+1* Zustands stimmen von der Orientierung, nicht aber von der Form her mit unseren BEEM-Signalen der PTCDA-Moleküle überein. Die BEEM-Daten weisen, im Gegensatz zu den  $dI/dV$ -Daten, eine Verjüngung in der Mitte des Moleküls auf. Dennoch ist anzunehmen, dass der *LUMO+1* die Form der Moleküle im BEEM-Bild maßgeblich bestimmt.

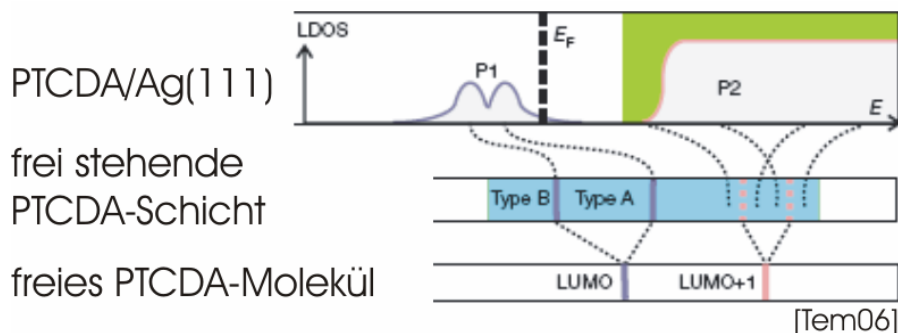


**Abbildung 90**

a)  $9 \times 8 \text{ nm}^2$ ,  $I_{\text{Tunnel}} = 37 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -1.6 \text{ V}$ .

STM-Bild der PTCDA Herringbonestruktur, mit BEEM-Daten als überlagerter Kontur. b) Konturplot der BEEM-Daten für PTCDA. c) Bild aus [Tem06] mit Tunnelspektroskopiedaten zum *LUMO* (farbig) und *LUMO+1* Zustand (weiße Kontur). Das Inset zeigt den postulierten *LUMO+1* Zustand auf einer PTCDA-Insel. d) PTCDA Strukturmodell mit Verteilung der Beiträge für den *LUMO* (rot) und den *LUMO+1* (blau) Zustand.

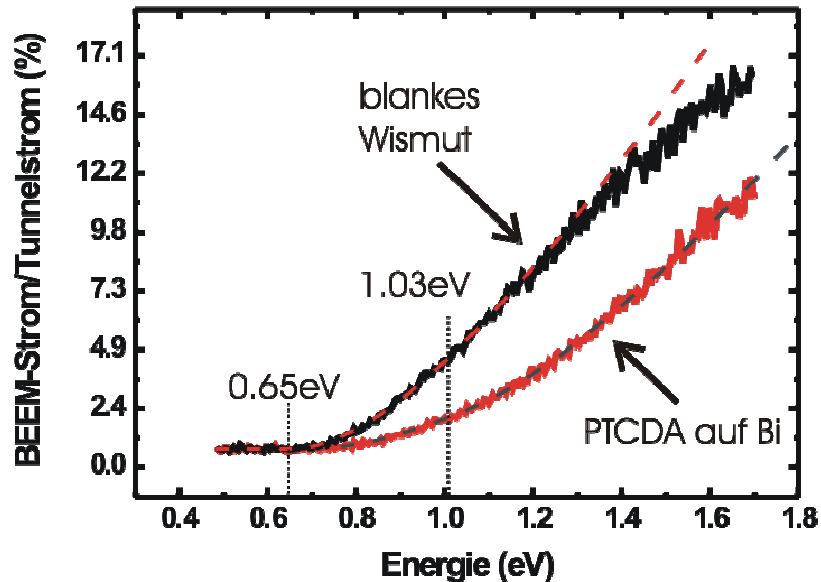
Betrachtet man das Energieschema für PTCDA/Ag(111) [Tem06], so sieht man, dass der *LUMO*-Zustand dort durch die Wechselwirkung mit dem Substrat bei positiver Energie zu finden ist. Im Fall unserer Bi/Si-Oberfläche müsste der *LUMO*-Zustand jedoch eher an der Position wie fürs freie PTCDA-Molekül lokalisiert sein (Abbildung 91), da man ihn bei negativer Spannung an der Spitze ja im STM abzubilden scheint. Eine solche Argumentation wird dadurch bekräftigt, dass die Kopplung des PTCDA-Moleküls zum halbmimetallischen Wismut sehr schwach ist, so dass die Moleküle eher durch eine frei stehende Molekülschicht beschrieben werden können.



**Abbildung 91**

Schematische Energiediagramme für PTCDA aus [Tem06]. Der *LUMO*-Zustand für PTCDA/Bi muss jedoch oberhalb der Fermienergie ( $0 \text{ V}$  bei STM-Messungen) liegen (negative Spannung an der Spitze), um ihn in der Topografie abbilden zu können.

Zur weiteren Analyse werden BEES-Spektren an PTCDA/Bi hinzugezogen. Der Vergleich der Spektren auf bedecktem und blankem Wismut zeigt, dass das BEEM-Signal für die PTCDA-Schicht um ca. 50 % reduziert ist. Die Schottky-Barriere für Wismut/Silizium liegt bei  $(0.65 \pm 0.07) \text{ eV}$ . Das Spektrum für den PTCDA bedeckten Bereich zeigt neben der Abschwächung einen deutlich anderen Verlauf. Das PTCDA-Spektrum zeigt erst dann eine gute Übereinstimmung mit der angefitteten BK-Formel, wenn man neben der Bi/Si-Barriere eine weitere Barriere in der Formel zulässt. Die zweite Barriere, die man dann für die PTCDA-Schicht erhält, liegt bei ca.  $(1.03 \pm 0.09) \text{ eV}$ .



**Abbildung 92**

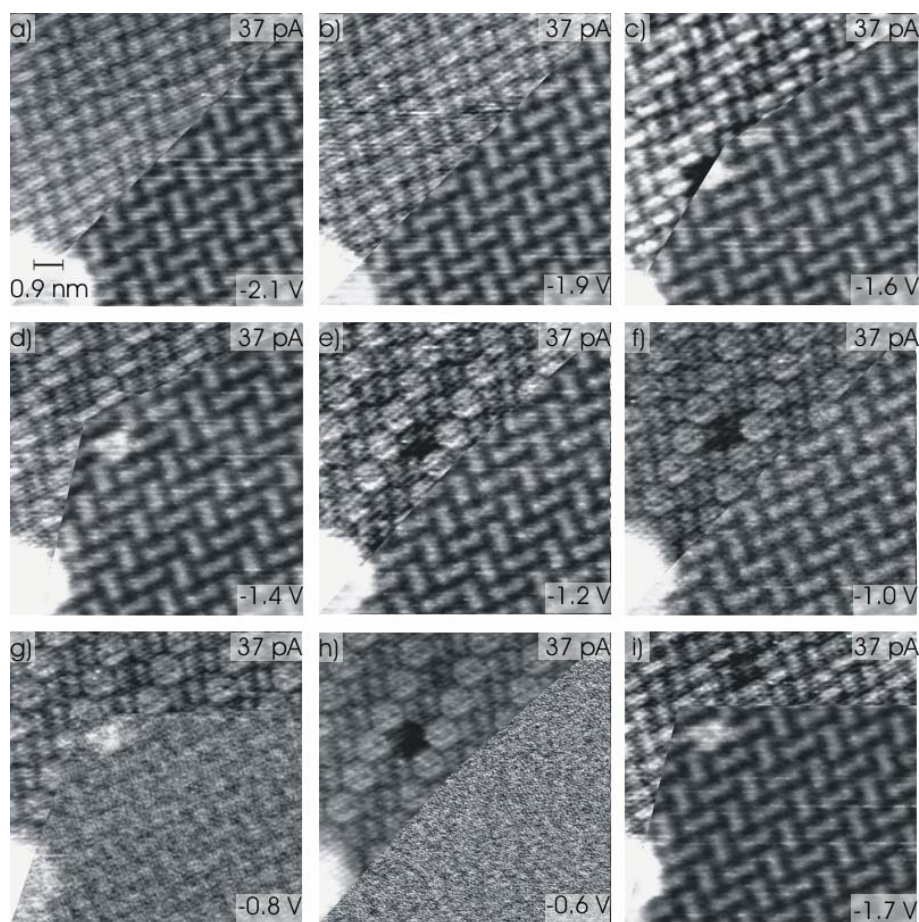
BEES Daten für unbedecktes Wismut (oben) und PTCDA-bedeckte Bereiche (unten) auf Si(111).

$e\Phi_B(\text{Wismut}) = 0.65 \text{ eV}$ . Eine zweite Barriere im PTCDA-Spektrum liegt bei  $e\Phi_B(\text{PTCDA}) = 1.03 \text{ eV}$ ,

Diese zweite Barriere ( $e\Phi_B(\text{PTCDA}) = 1.03 \text{ eV}$ , Abbildung 92) könnte man dem  $LUMO+1$  Zustand zuschreiben. Für PTCDA auf Au(111) wurde die Lage des  $LUMO+1$ -Zustandes ebenfalls an ähnlicher Position im  $dI/dV$ -Spektrum gemessen [Krö06].

Gegen die Lage des  $LUMO+1$ -Zustands an der zweiten Barriere im BEES-Spektrum spricht aber die Tatsache, dass die PTCDA-Moleküle in den BEEM-Bilder für den gesamten zugänglichen Spannungsbereich gleich erscheinen. Dies zeigt eine spannungsabhängige Messreihe. Dazu wurde während des BEEM-Experiments die Injektionsenergie variiert, so dass man gleichzeitig eine lateral aufgelöste Spektroskopieinformation über den ballistischen Transport

erhält. In Abbildung 93 ist diese Messreihe zusammengefasst, wobei die BEEM-Daten im rechten und die Topografiedaten im linken Bereich des jeweiligen Bilds liegen. Mit abnehmender Injektionsenergie verschwindet für die PTCDA-Moleküle in der Topografie zusehends die Aufteilung in zwei Maxima. Gleichzeitig wird der BEEM-Kontrast schwächer, bis bei  $0.6\text{ eV}$ , also unterhalb der Schottky-Barriere, nur noch ein Rauschsignal im BEEM-Strom detektiert wird. Während der Spannungsänderung bleibt die Form des Transmissionssignals gleich, nur die Intensität nimmt ab. An einigen Bildern ist die Aufteilung der Topografie- und BEEM-Daten so durchgeführt, dass man die Transmission durch die molekulare Fehlstelle sehen kann. Die Abbildung solcher Fehlstellen verifiziert bei STM-Messungen, dass man eine echte molekulare Auflösung vorliegen hat und nicht mit einem Cluster an der Spitze lediglich die Periodizität der Unterlage abrastert.

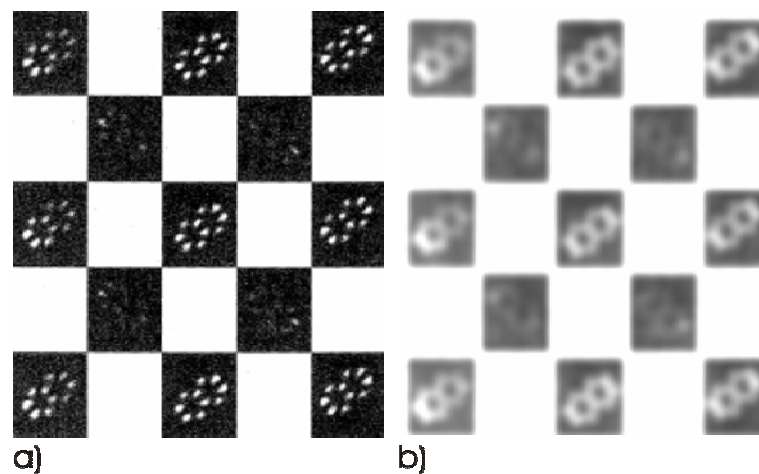


**Abbildung 93**

PTCDA/Bi/Si(111)- $7 \times 7\ 9.3 \times 9.3\text{ nm}^2$ ,  $I_{\text{Tunnel}} = 37\text{ pA}$ . Spannungsabhängige Messreihe. Von a) bis h) wurde die Spannung sukzessive bis unter die Schottky-Barriere (h) reduziert. Bei (i) dagegen sind nach der Messreihe wieder die Anfangsparameter eingestellt worden. In jedem Bild liegt unten links eine unbedeckte Wismutinsel. Ab Bild (c) ist im Scan eine molekulare Fehlstelle erzeugt worden.

### Weitere Diskussion zur Molekülorientierung

Nachdem die beobachtete Orientierung der Moleküle entsprechend der Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe Tautz [Tem06, Kra06] zugeordnet wurde, soll dieser Punkt jetzt etwas weiter diskutiert werden. Abbildung 94 zeigt die theoretisch berechnete Elektronendichteverteilung für PTCDA auf Graphit [Oga98]. Die Molekülreihen zeigen zusätzlich jeweils einen unterschiedlichen Kontrast, was ein Resultat aus den verschiedenen Adsorptionsplätzen der rechteckig angeordneten Moleküle auf dem hexagonalen Substrat ist. Für PTCDA auf Wismut liegt eine ähnliche Differenz in der Symmetrie der Gitterstrukturen vor. Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 93 fällt ein leichter Unterschied der PTCDA-Reihen sowohl im BEEM-, als auch im Topografiebild (ähnlich zu den berechneten Daten) auf. Abbildung 94a zeigt das Originalbild aus der Veröffentlichung. Dahingegen sieht man in (b) ein mit gaußschem Weichzeichner und Kontrastanpassung bearbeitete Version, um den Bedingungen im Experiment nahe zu kommen. Dadurch hat man ein Bild erzeugt, bei dem die Moleküle zwei leichte Maxima bei den Anhydridgruppen besitzen, während die Intensität im Perylenkern zwar verringert, aber nicht minimal ist. Man kann nun eine große Ähnlichkeit zu den BEEM-Bildern von PTCDA feststellen. Das würde bedeuten, dass man bei den BEEM-Bildern die Elektronendichteverteilung der Moleküle abbildet.



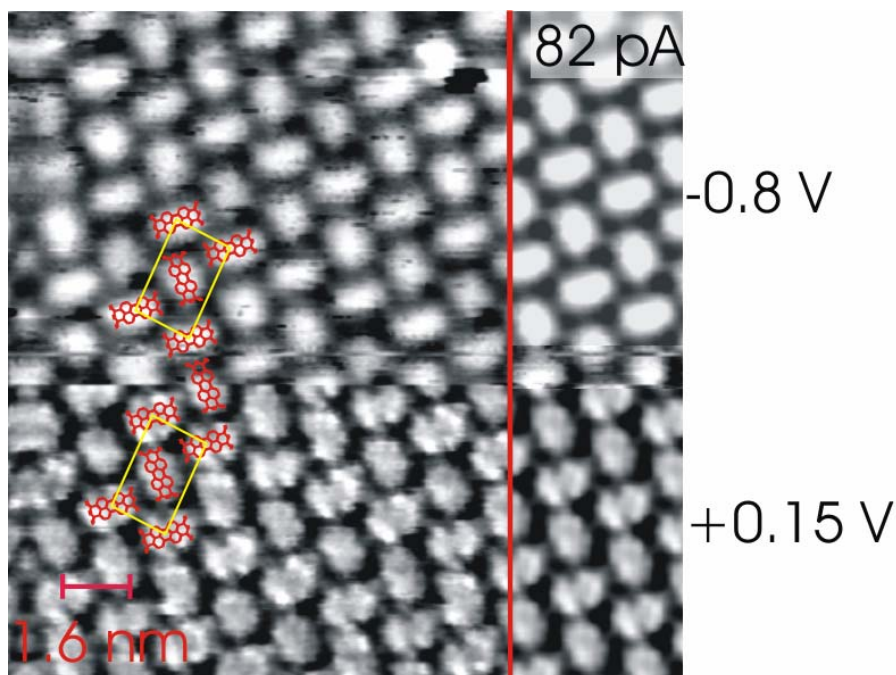
**Abbildung 94**

a) Abbildung aus der Veröffentlichung von Ogawa et al. zur theoretischen Berechnung von STM-Bildern für PTCDA-Moleküle [Oga98]. b) Der Kontrast wurde angepasst und ein gaußscher Weichzeichner angewendet, um die experimentellen Bedingungen zu simulieren. Die Bilder ähneln den aufgenommenen BEEM-Bildern von PTCDA.

In einem gewöhnlichen Tunnelexperiment war es im Nanoprobe bisher nicht möglich die Spannung so zu ändern, dass man sowohl eine eindeutig rechteckige Topografie, als auch ein



Signal mit zwei Maxima pro Molekül innerhalb eines STM-Bilds messen konnte. Daher wurde in einem weiteren Labor der AG-Möller der Versuch unternommen, spannungsabhängige Messungen für PTCDA allerdings auf der Cu(111)-Oberfläche durchzuführen [Wag07]. Dort konnte innerhalb eines STM-Bilds sowohl die Topografie mit zwei Maxima pro Molekül, als auch ein eindeutig rechteckiges Erscheinungsbild gemessen werden (siehe Abbildung 95)<sup>18</sup>.



**Abbildung 95**

$16.2 \times 16.2 \text{ nm}^2$ . STM Bild von PTCDA auf Cu(111). In der Mitte des Bilds ist die Spannung von  $U_{\text{Spitze}} = -0.8 \text{ V}$  auf  $U_{\text{Spitze}} = 0.15 \text{ V}$  geändert worden. Dadurch erscheinen die Moleküle oben im Bild rechteckig und unten im Bild mit zwei Maxima ähnlich zu den Aufnahmen im Nanoprobe, jedoch bei einer anderen angelegten Tunnelspannung. Die rechte Seite des Bildes ist durch Mittelung der Einheitszellen erzeugt.

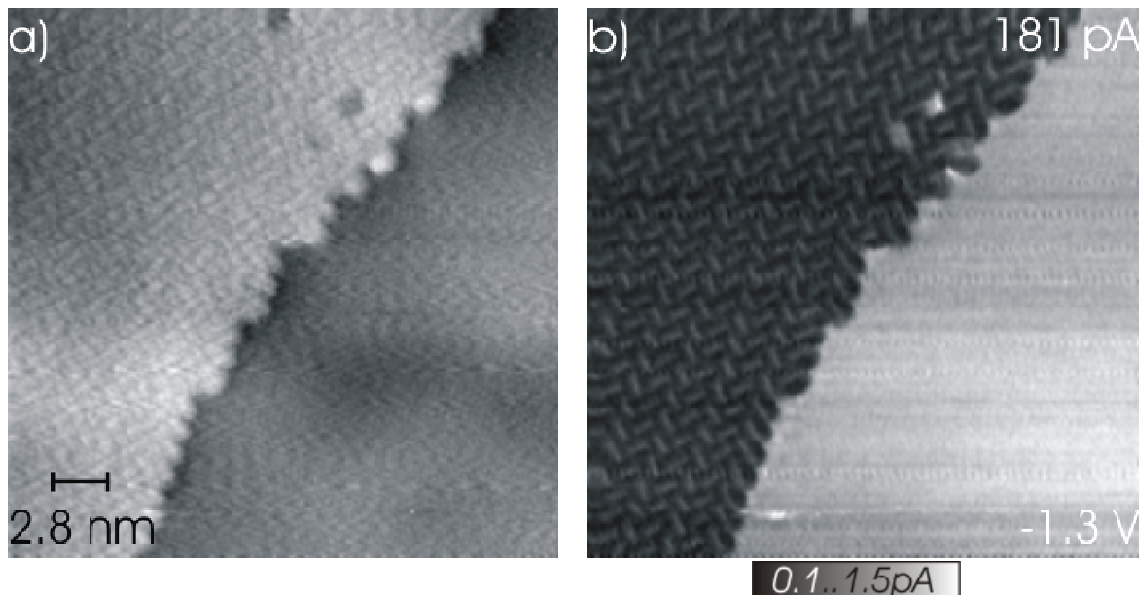
Ausgehend von diesen Daten würde man die Moleküle dann wieder anders in den Einheitszellen für die BEEM-Bilder legen. Da bei Abbildung 95 die Spannung nicht nur kleiner gewählt ist, sondern auch ein anderes Vorzeichen besitzt, darf man die STM-Bilder für die verschiedenen Substrate nicht miteinander vergleichen. Es ist möglich, dass für den hier gewählten Spannungsbereich die Maxima genau um  $90^\circ$  gedreht zu den im BEEM-Experiment vorliegenden Bedingungen liegen. Eine genauere Betrachtung der PTCDA/Cu(111) Bilder zeigt aber auch, dass die PTCDA Moleküle zwar zwei Maxima aufweisen, diese aber nicht so stark voneinander separiert sind wie in den Messungen auf Bi/Si. Man bildet folglich einen ganz anderen Zustand ab, als im BEEM-Experiment, was ja auch die verschiedenen Tunnelparame-

<sup>18</sup> Die Messungen wurden von H. Karacuban an einem Eigenbau-STM bei Raumtemperatur durchgeführt.

ter zeigen. Als Fazit kann man schließen, dass bei solchen Vergleichsmessungen auf höchste Sorgfalt bezüglich vergleichbarer experimenteller Bedingungen geachtet werden muss, will man Fehlschlüsse vermeiden.

### PTCDA / Bi / Si(100)

Um herauszufinden, welchen Ursprung die molekulare Auflösung im BEEM-Strom hat, bot es sich an, die Experimente auf einem anders orientierten Siliziumsubstrat zu wiederholen. In Abbildung 96 sieht man die experimentellen Daten für PTCDA auf Bi/Si(100). Verglichen mit einem Bi/Si(111) Substrat ist der Kontrast der Moleküle im BEEM-Signal gleich geblieben.

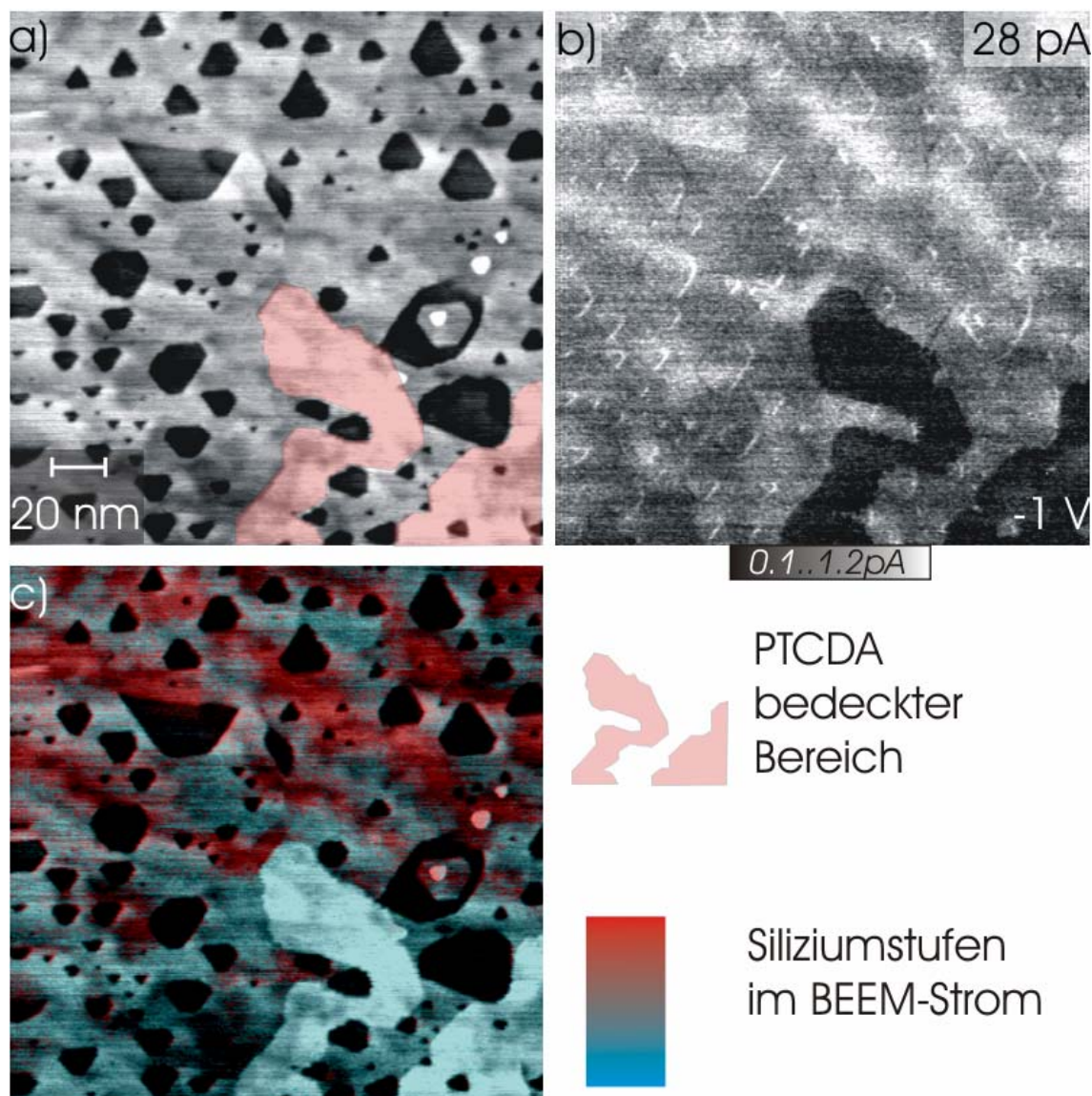


**Abbildung 96**

$27.7 \times 27.7 \text{ nm}^2$   $I_{\text{Tunnel}} = 181 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -1.3 \text{ V}$ . a) PTCDA auf Bi/Si(100). Der helle Bereich zeigt eine PTCDA-Bedeckung (links), rechts ist der Wismutfilm zu sehen. Der molekulare Kontrast ist in der Topografie nur schwach zu erkennen. b) Die BEEM-Modulation der PTCDA-Schicht ist identisch mit den Messungen auf einer Bi/Si(111)-7x7 Diode.

Neben diesen vergleichenden PTCDA-Messungen ergibt sie in der Messreihe eine weitere Verifizierung der vorangegangenen Messung auf reinem Wismut. So konnte, gleichzeitig zum Kontrast einer PTCDA-Insel im BEEM-Signal, wiederum das terrassensensitive Signal der verschieden orientierten Si-Terrassen aufgenommen werden (Abbildung 97). Man erkennt, dass die PTCDA-Schicht zwar den größten BEEM-Kontrast liefert, jedoch ein nicht verschwindendes Signal auch von den Si(100)-Terrassen herrührt. Da dieses Stufensignal im

BEEM auch leicht unter der PTCDA-Insel zu erkennen ist (Abbildung 97b), muss bei der Auswertung von Adsorbatschichten auf dem Bi/Si(100)-Substrat dieser Kontrastmechanismus berücksichtigt werden, sobald die zu untersuchenden Strukturen größer sind, als die Siliziumterrassen.



**Abbildung 97**

$200 \times 200 \text{ nm}^2$ ,  $I_{\text{Tunnel}} = 28 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -1.7 \text{ V}$ . a) STM-Bild einer PTCDA/Bi/Si(100)-Probe. Das BEEM-Signal (b) zeigt sowohl den Terrassenkontrast des Si(100), als auch eine deutlich verminderte Transmission für den PTCDA bedeckten Bereich. c) Grafische Superposition der STM- und BEEM-Daten.

### Fazit zu BEEM an PTCDA

Aufbauend auf Kapitel 5.2.2 besteht bei der Bi/Si(100)-Diode die Möglichkeit, Elektronen in unmittelbarer Nähe zum Gammapunkt zu injizieren, die dann auch den Siliziumhalbleiter

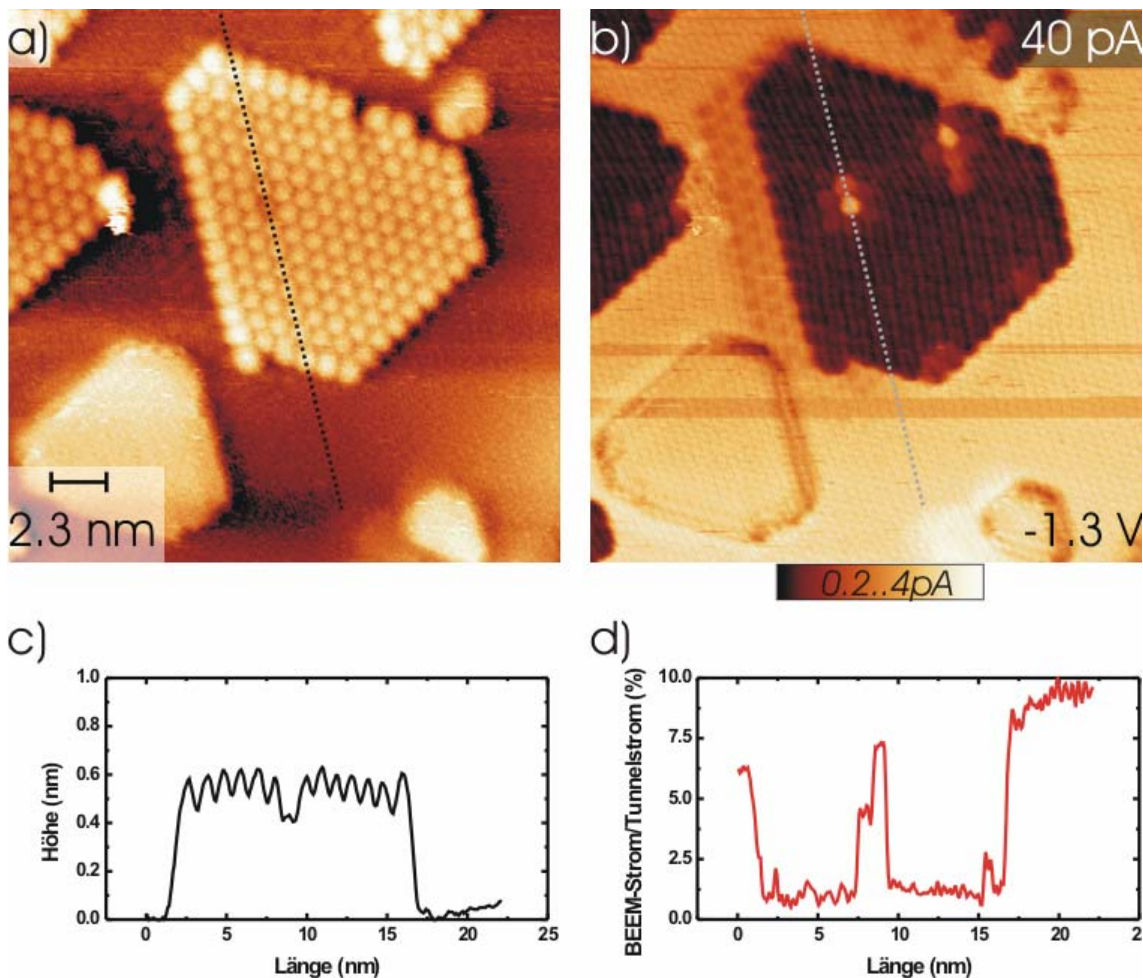


erreichen können. Durch Tauschen der Siliziumorientierung ändert man die  $k$ -Vektoren Verteilung der beteiligten Elektronen. Der PTCDA-Kontrast im BEEM-Bild ist bei einem Bi/Si(100)-Substrat identisch zu einem Bi/Si(111). Als Fazit der Variation der Substratorientierung bei den PTCDA bedeckten Proben ist es nahezu auszuschließen, dass der molekulare Kontrast ein Resultat von einer geänderten Verteilung der  $k$ -Vektoren ist. Andernfalls müssten dann die Transmissionsbilder für die verschiedenen Siliziumorientierungen unterschiedlich sein. Es bleibt möglich, dass der molekulare Kontrast im BEEM-Signal durch inelastische Prozesse bei der Injektion oder bei der Kopplung zwischen Molekül und Wismutfilm erzeugt wird. Zum jetzigen Zeitpunkt gibt es jedoch keine theoretischen Überlegungen zu BEEM-Experimenten, bei denen die Deckelektrode mit einer Adsorbatschicht belegt ist. Unsere Erklärung besteht weiterhin, dass das BEEM-Signal die Kopplung der Moleküle zum Substrat beschreibt wie das Beispiel PTCDA zeigt.

### 5.3.2 BEEM an $C_{60}$ /Bi/Si(100)

Um den Ursprung des BEEM-Signals für molekulare Schichten allgemeiner zu erschließen, wurde eine neue Messreihe an  $C_{60}$ -Schichten durchgeführt [Ban07]. Im Unterschied zu den PTCDA Molekülen, die eher flach sind, weisen die  $C_{60}$  Moleküle durch ihre Kugelform eine deutlich größere Dicke auf. Dadurch ist während des Tunnelprozesses die injizierende Tunnelspitze weiter vom unterliegenden Wismutsubstrat entfernt, so dass ein direkter Tunnelprozess in den Wismutfilm auf einer  $C_{60}$  bedeckten Fläche weniger wahrscheinlich wird. Hinzu kommt die homogene Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls. Das stellt einen weiteren Unterschied zum PTCDA-Molekül dar.

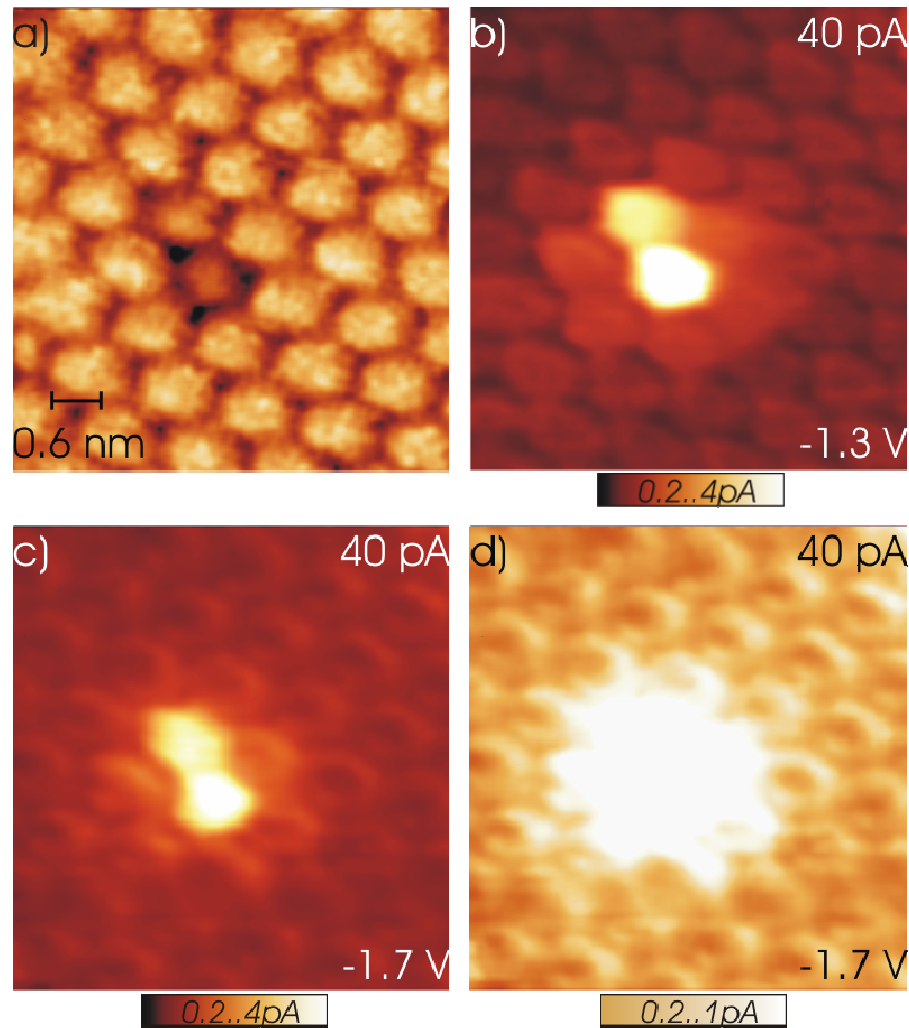
Wie bereits gezeigt, bildet  $C_{60}$  in einer Submonolagenbedeckung isolierte, geordnete Inseln auf dem Wismutsubstrat (Abbildung 98a). Im zugehörigen BEEM-Bild (b) erkennt man zunächst, dass der BEEM-Strom für die  $C_{60}$ -bedeckten Bereiche gegenüber dem blanken Wismut verringert ist (um einen Faktor von ca. 8). Ansonsten sieht man neben der atomaren Bi-Auflösung wie für PTCDA molekulare Auflösung im BEEM-Signal. Dabei erscheint jedes Molekül im BEEM-Bild als homogen transmittierend bei einer Energie von  $-1.3$  V, während zwischen den Molekülen das Signal nahezu verschwindet.



**Abbildung 98**

$23 \times 23 \text{ nm}^2$   $I_{\text{Tunnel}} = 40 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Spitze}} = -1.3 \text{ V}$ . a) C<sub>60</sub> Insel auf einen Bi/Si(100)2x1-Substrat. b) Zugehöriges BEEM Transmissionsbild: Das Signal an der C<sub>60</sub> Insel ist reduziert. Die Linienprofile (c) und (d) zeigen, dass die Transmission durch das in der Topografie tiefer erscheinenden C<sub>60</sub> Molekül genauso groß ist, wie für das blanke Wismut.

Im Gegensatz zur Mehrzahl der C<sub>60</sub>-Moleküle weisen einige Moleküle eine erhöhte Transmission auf. Wie die Linienprofile in Abbildung 98c und (d) zeigen, ist die Transmission dieser Moleküle dabei beinahe genauso hoch wie für die unbedeckten Wismutterrassen. Zusätzlich scheinen sie in der Topografieaufnahme tiefer zu liegen. Eine Bilderserie mit hochauflösten Bildern ist in Abbildung 99 zu sehen.

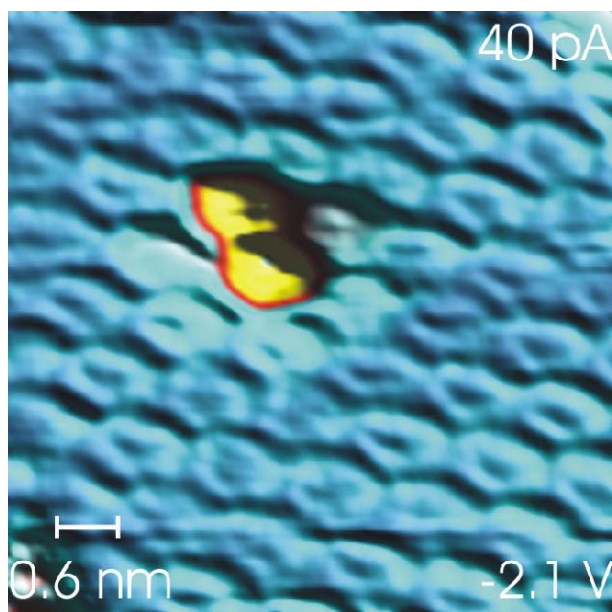


**Abbildung 99**

$6.0 \times 5.5 \text{ nm}^2$ , Bi/Si(100)-2x1. a) Topografie auf einer  $\text{C}_{60}$  Insel. Eines der Moleküle scheint tiefer zu liegen. b) Bei  $-1.3 \text{ V}$  aufgenommenes BEEM-Bild. Die Transmission durch einzelne Moleküle erscheint nahezu homogen. Das in (a) tiefer liegende und die benachbarten  $\text{C}_{60}$  haben erhöhte Transmission. c) BEEM-Bild bei  $-1.7 \text{ V}$ . Die Moleküle weisen ein Minimum in der Mitte und einen höher transmittierenden Ring am Rand auf. d) Wie (c) nur mit angepasster Farbskala, um die Form der Moleküle im BEEM-Bild besser herauszuarbeiten.

Die Topografieaufnahme in Abbildung 99a zeigt in der Mitte das tiefer erscheinende  $\text{C}_{60}$  Molekül in der Insel der vorherigen Übersichtsaufnahme. Im zugehörigen BEEM-Signal erkennt man Details der BEEM-Stromverteilung durch die einzelnen Moleküle. Das mittlere Molekül liefert das höchste BEEM-Signal, wobei alle an ihm angrenzenden Moleküle ebenfalls eine leicht erhöhte Transmission besitzen. Im Gegensatz zum BEEM-Signal bei einer Tunnelspannung von  $-1.3 \text{ eV}$  (b) tritt bei einer größeren Energie eine zusätzliche Feinstruktur (Abbildung 99c und 96d) in den Molekülen auf. Der Kontrast ist nicht mehr homogen innerhalb der einzelnen Moleküle verteilt. Stattdessen ist die Transmission durch den Rand der Moleküle maximal. Das Maximum erscheint als leicht hexagonal deformierter Ring. In der Mitte der Mo-

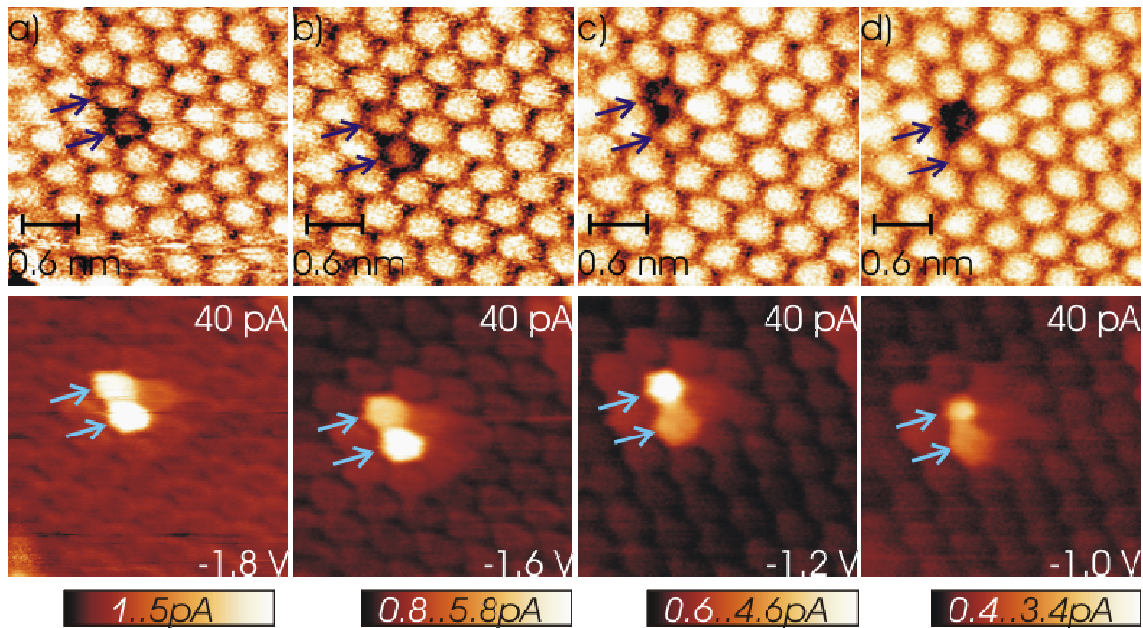
leküle tritt ein Minimum auf. Stellt man die BEEM-Daten für diese Injektionsenergie dreidimensional dar (Abbildung 100), so sieht man, dass die Ringe voneinander separiert sind und folglich an den äußeren Rändern der  $C_{60}$ -Moleküle liegen und nicht, wie eventuell zu vermuten wäre, dazwischen.



**Abbildung 100**

$5.5 \times 5.5 \text{ nm}^2$ . Dreidimensionales BEEM-Bild bei  $2.1 \text{ eV}$  Injektionsenergie. Die Ringe der Transmissionsmaxima liegen voneinander separiert an den Rändern der  $C_{60}$ -Moleküle; dazwischen ist die Transmission wieder geringer.

Das BEEM-Bild in Abbildung 99d ist in der Farbskala so angepasst, dass man die Feinstruktur deutlich sehen kann. Als zusätzliche Information erhält man aus dieser Operation, dass die geänderte transmittierende Eigenschaft neben dem mittigen Molekül auch die direkt benachbarten Moleküle betrifft. Wie im vorherigen Absatz gezeigt, erscheint das mittige Molekül mit einer nahezu gleich hohen Transmission wie der unbedeckte Wismutfilm. Dieses Phänomen tritt für den gesamten zugänglichen Energiebereich oberhalb der Schottky-Barrierenhöhe auf. In einer Sequenz von aufeinander folgenden Bildern konnte gezeigt werden, dass diese Eigenschaft von einem Molekül zum nächsten herüberwechseln kann und dort wieder für längere Zeit stabil ist (Abbildung 101). Da solch ein Wechsel bisher nur zwischen zwei direkt benachbarten Molekülen beobachtet wurde, ist zu vermuten, dass der Ursprung der hohen Transmission bei einem Molekül oder zwischen zweien lokalisiert ist.



**Abbildung 101**

Spannungsabhängige Messung auf einer  $C_{60}$ -Insel. a) Ein  $C_{60}$  Molekül besitzt zu Beginn eine Transmission wie der unbedeckte Wismutfilm. Ein direkt benachbartes Molekül besitzt die halbe Transmission. Zwischen (b) und (c) wechselt die hohe Transmission zu diesem Molekül hinüber und ist ab diesem Zeitpunkt wieder stabil (d.).  $I_{Tunnel}=40\text{ pA}$ ,  $5.5 \times 5.5\text{ nm}^2$ .

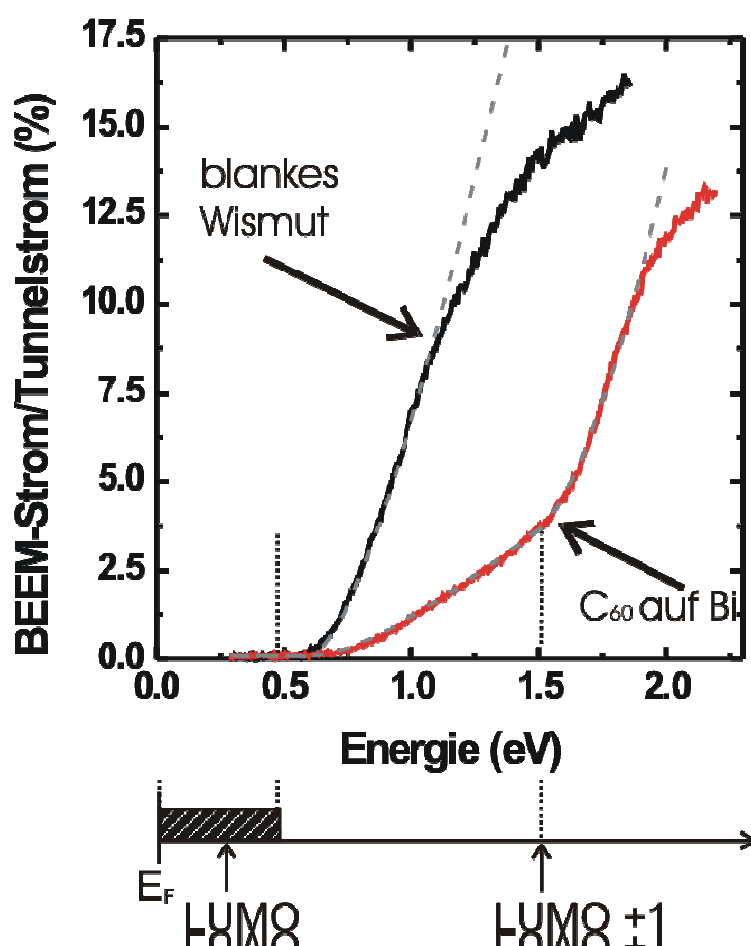
### Diskussion der Ergebnisse zu BEEM an $C_{60}$

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass eine Bindung von  $C_{60}$  Molekülen von einem negativen Ladungstransfer vom Substrat zum Molekül begleitet wird. Unsere Annahme für das spezielle Molekül ist nun, dass es in seiner lokalen Ladung von den umgebenden Molekülen abweicht. Dies könnte durch Defekte oder Unreinheiten auf dem unterliegenden Substrat oder zwischen den Molekülen hervorgerufen werden und würde auch erklären, warum benachbarte Moleküle ebenfalls teilweise von dem Phänomen betroffen sind [Naz05]. Besonders das Schalten der hohen Transparenz zum Nachbarmolekül spricht für einen lokalisierten Defekt wie ein Adatom auf oder zwischen den Molekülen. Ein weiteres Indiz dafür findet sich in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung [Omo07]. Dort wurde mit Dichtefunktionalrechnungen nachgewiesen, dass eine Dotierung mit Lithium die Leitfähigkeit eines  $C_{60}$ -Dimers deutlich erhöhen kann. Trotz dieser Indizien können wir einen geometrischen Ursprung des Signals nicht ausschließen. So kann es sein, dass die Auflagefläche der Moleküle entweder ein Hexagon oder ein Pentagon der  $C_{60}$  ist, wodurch die Moleküle verschiedene Höhen haben. Entsprechend ändert sich dann die Entfernung Tunnelspitze/Bi, auf die der BEEM-Strom sensitiv ist. Dies erklärt jedoch nicht, warum der Effekt an einem oder zwei Molekülen lokalisiert ist. Abweichend dazu könnte es noch andere Mechanismen geben, die



den hohen BEEM-Strom dieses Moleküls hervorrufen. So wurde von Gimzewski et al. [Joa95] beschrieben, dass  $C_{60}$  Moleküle durch eine mechanische Krafteinwirkung mit einer STM-Spitze in einen metallischen Zustand gebracht werden können [Joa95].

Aufschlüsse über die verschiedenen Erscheinungsformen der  $C_{60}$ -Moleküle im BEEM-Strom liefern spektroskopische Messungen.



**Abbildung 102**

BEES-Spektren auf unbedeckten Bi- (schwarz) und bedeckten  $C_{60}$ -Bereichen ( $I_{Tunnel}=40\text{ pA}$ ). Unten ist die Energieskala für die LUMOs von  $C_{60}$  dargestellt. Die Fits (grau) an die Kurven ergeben eine Barriere für das blanke Bi von  $0.58\text{ eV}$ . Eine zweite Barriere für die  $C_{60}$ -Insel von  $1.48\text{ eV}$  lässt sich mit dem Einsetzen des  $LUMO+1$  assoziieren.

Die BEES-Spektren aus Abbildung 98 wurden sowohl auf dem unbedeckten Wismutfilm (obere Kurve), als auch auf einer  $C_{60}$ -Insel (untere Kurve) aufgenommen. Für die Höhe der Schottky-Barriere erhält man aus dem erweiterten Bell-Kaiser Fit (Glg. 23) einen Wert von  $0.58\text{ eV}$ . Die entsprechende Fitkurve passt dabei bis zur doppelten Schottky-Barrierenhöhe nahezu perfekt auf die gemessenen Daten. Die BEES-Messung für die  $C_{60}$  Insel offenbart

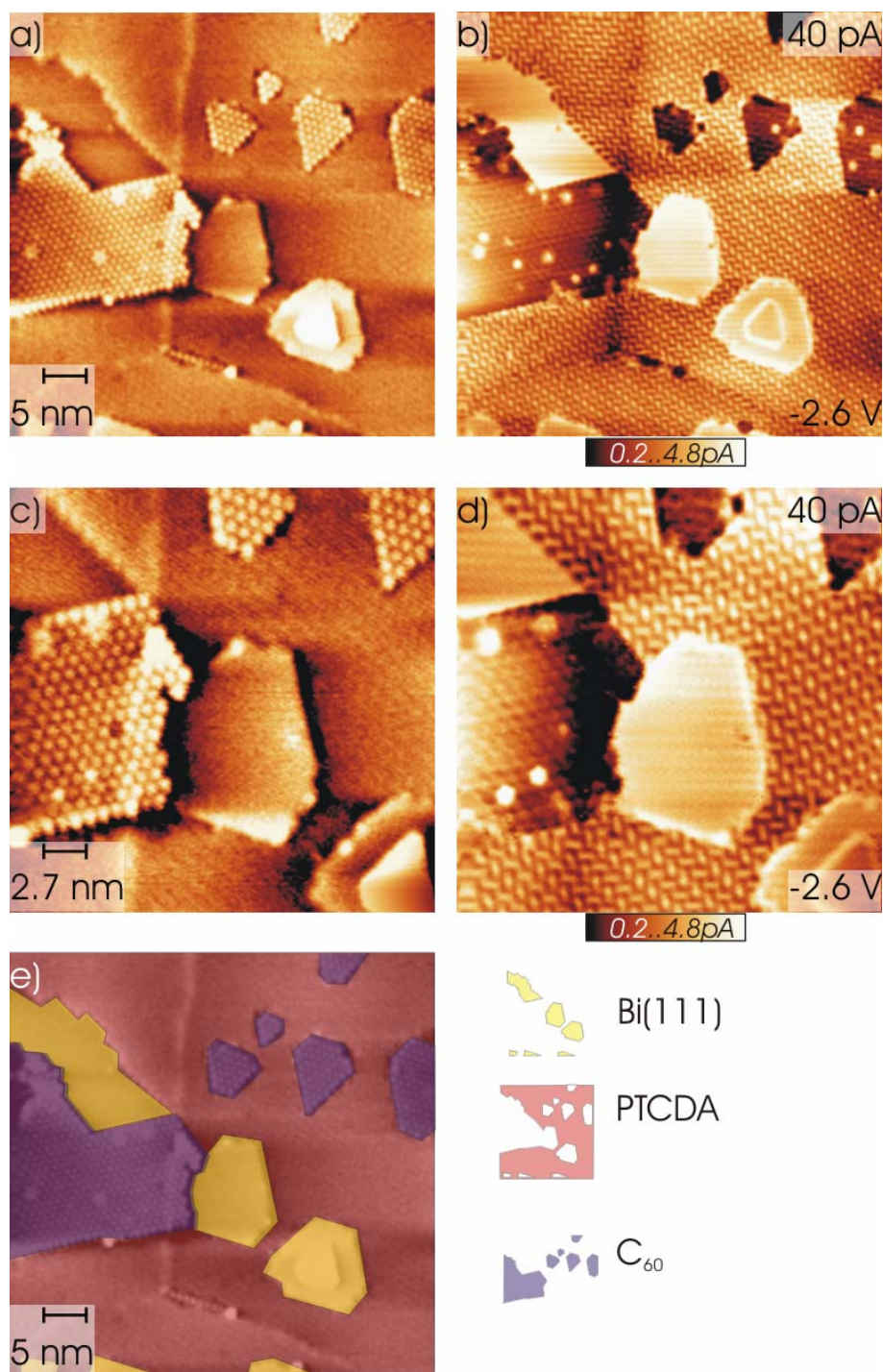
direkt die geringere Transmission. Zusätzlich hat das Spektrum einen komplexeren Verlauf. Bei ca.  $1.6\text{ eV}$  tritt im Spektrum eine Kinke auf und die Steigung der BEEM-Kurve wird deutlich größer. Dies entspricht dem Auftreten eines zusätzlichen Kanals für die ballistischen Elektronen. Der entsprechende Fit wurde an die Kurve in sofern angepasst, dass neben der Schottky-Barriere wie bei PTCDA/Bi eine zusätzliche Barriere durch die Moleküle angenommen wurde. Aus dem Fit erhält man für diese zweite Barriere einen Wert von ca.  $1.48\text{ eV}$ . Dadurch beschreibt der Fit nun sogar bis zu einer Energie von  $1.8\text{ eV}$  die gemessene Kurve nahezu perfekt. Vergleicht man diesen experimentellen Befund mit tunnelspektroskopischen Messungen an  $\text{C}_{60}$  [Yam04], so kann man die Schwelle dem  $\text{LUMO}+1$  Zustand für einen  $\text{C}_{60}$ -Molekül zuordnen. Der als wahrscheinlicher zu erwartende  $\text{LUMO}$  Zustand liegt bei  $0.5\text{ eV}$  [Yam04] und damit unterhalb der Schottky-Barriere des Wismutfilms und kann daher nicht beitragen. Dabei zeigt die zitierte Veröffentlichung, dass die Zustände mit höherer Dotierung mit Kaliumatomen zu niedrigeren Energien hin verschoben werden.

Als Fazit lässt sich nun das geänderte Erscheinungsbild der Moleküle im BEEM-Signal bei einer höheren Energie als  $1.5\text{ eV}$  dem  $\text{LUMO}+1$  Zustand des Moleküls zuschreiben. Für diese Assoziation spricht im Gegensatz zum PTCDA diesmal die Tatsache, dass sich das Erscheinungsbild der  $\text{C}_{60}$  Moleküle im BEEM-Bild über der zweiten Barriere deutlich ändert. Auch ein Vergleich mit "Current Image Tunneling"-Messdaten für  $\text{C}_{60}$  [Rog02] stärkt dieses Resultat zusätzlich, da dort eine ähnliche, ringförmige Struktur ( $1.2\text{ eV}$  vs.  $1.5\text{ eV}$ ) auftaucht.

### 5.3.3 BEEM an $\text{C}_{60}$ /PTCDA Mischschichten

Um an einen direkten Vergleich der Transporteigenschaften der molekularen Schichten zu gelangen, bietet es sich an, beide molekularen Spezies gleichzeitig auf einer Probe zu präparieren. Dazu wurde zunächst wieder eine Submonolage (ca.  $0.3\text{ ML}$ )  $\text{C}_{60}$  auf dem Bi/Si(100)-2x1 Substrat präpariert. Danach wurde eine etwa äquivalente Menge an PTCDA nachgedampft. Dadurch besteht die Möglichkeit, neben molekülbedeckten Bereichen immer noch unbedeckte, reine Wismutbereiche vorzufinden. Ein großes Übersichtsbild der so präparierten Oberfläche ist in Abbildung 103 zu sehen. Dabei erscheinen in der Topografieaufnahme hauptsächlich die  $\text{C}_{60}$ -Moleküle in molekularer Auflösung. Der Rest des Wismutfilms scheint unbedeckt zu sein. Nimmt man als zusätzlichen Kontrastmechanismus das Transmissionsbild der BEEM-Messung hinzu (Abbildung 103) erkennt man, dass dort auch der von der PTCDA-Schicht bekannte Kontrast auftaucht. Ein Vergleich mit den Topodaten zeigt, dass die

PTCDA-Moleküle zwar im BEEM-Signal nachgewiesen werden können, in der Topografie aber nicht erscheinen.



**Abbildung 103**

a) Topografieübersicht von PTCDA und C<sub>60</sub> auf Bi(111)/Si(100) und (b) zugehöriges BEEM-Bild. Die Modulation durch die PTCDA-Moleküle ist nur im BEEM-Bild zu sehen. c) und d) Hochauflösende Bilder im Zentrum von (a) und (b). e) Die Summe aus Topografie- und BEEM-Daten ermöglicht einen chemischen Kontrast zwischen blanken Bi, PTCDA- und C<sub>60</sub> bedeckten Bereichen.



Folglich bietet das BEEM-Signal die Möglichkeit eines chemischen Kontrasts zwischen verschiedenen Molekülen und unbedeckten Wismutbereichen. Alle Moleküle bilden scheinbar jeweils nur eine Lage. Eine zweilagige Struktur ist bei dieser Bedeckung nicht festzustellen. Die Moleküle separieren in aneinander grenzende, geordnete, homomolekulare Strukturen. Eine Durchmischung war nicht festzustellen und ist im Angesicht der verschiedenen Dicken der Moleküle auch nicht zu erwarten gewesen.

### **Fazit zu Kapitel 5.3**

Einige wenige Arbeiten haben sich bislang mit dem ballistischen Transport durch eine Moleküle/Metall-Grenzfläche beschäftigt [Li05, Kuna05, Tro05]. Dabei befand sich die zu analysierende Molekülschicht stets zwischen der Deckelektrode und dem Halbleitersubstrat. Dadurch war die zu erwartende Auflösung durch die gewählte BEEM-Geometrie stark eingeschränkt. Für Elektronen im Metallfilm findet eine deutliche Aufweitung des Propagationskegels statt, bis sie die zu untersuchende Molekülschicht erreicht haben. Die Aufweitung des Propagationskegels bestimmt aber die mögliche laterale Auflösung, die bei dieser Anordnung folglich einige *nm* beträgt. Eine weitere Schwierigkeit dieser Geometrie ist, die zu untersuchende Molekülschicht so in eine Zwischenschicht einzubetten, dass die metallische Deckenschicht definiert und epitaktisch bleibt. Erst dadurch könnte gewährleistet werden, dass man elementare Prozesse zum ballistischen Transport mit höchster Präzision analysieren kann. Jedoch wachsen die auf den Molekülen deponierten Metallfilme in der Regel in einer polymorphen Phase auf.

Unser Ansatz dagegen nutzt die hohe Auflösung beim Injektionsprozess [Sir95], indem die zu untersuchenden Adsorbate oben auf dem Metallfilm deponiert werden. Vom Prinzip her entspricht die von uns eingesetzte Methodik einer Nahfeld-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), wobei die Energien der Elektronen zwischen der Fermi- und der Vakuumenergie (typischerweise bei  $0.5\text{--}3\text{ eV}$ ) liegen. Darüber hinaus ist unsere Methode direktabbildend und wird in ihrer lateralen Auflösung nicht durch Beugungsphänomene beschränkt. Ein ähnliches Prinzip wurde von Fink et al. [Fin91] mit der „niederenergetischen Elektronen Projektions Mikroskopie“ 1991 vorgestellt.

Bei unseren BEEM-Experimenten fungiert die Tunnelspitze als Emitter, der Elektronen in die Adsorbatschicht injiziert. Nach Durchlaufen der Adsorbatschicht werden die Elektronen vom Metallfilm aufgenommen und tragen nun Informationen über den Injektionsprozess und die Kopplung zum Metallfilm. Der ballistische Anteil an Elektronen wird, wie beim gewöhnlichen BEEM-Experiment, hinter dem Siliziumsubstrat als BEEM-Strom registriert.

---

Mit Hilfe dieser unkonventionellen BEEM Geometrie konnten erstmalig die Pfade ballistischer Elektronen durch individuelle Moleküle gemessen werden. Dabei zeigen die BEEM-Daten eine intermolekulare Auflösung sowohl für das Fulleren  $C_{60}$  als auch das Perylenderivat PTCDA. Der Vergleich mit Arbeiten, die STS an diesen Molekülen analysieren, können die BEEM-Bilder bei entsprechenden Injektionsenergien den *LUMO+1* Zuständen der Moleküle zugeordnet werden.

Zusammengefasst erhält man Zugriff auf komplementäre Informationen verglichen mit anderen spektroskopischen Rastersondentechniken [Trom86, Fee87, Eig90, Sti98].



---

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden grundlegende Untersuchungen zu Dissipationsprozessen bei elektrischer Leitung durch Metallschichten und organische Molekülschichten präsentiert. Dabei lassen sich die Ergebnisse in zwei Teilabschnitte aufteilen.

Der erste Abschnitt konzentriert sich auf die Charakterisierung der der präparierten Schottky-Dioden. Als Schottky-Kontakte wurden die Systeme Silber (111) und Wismut (111) auf zwei verschieden orientierten Siliziumsubstraten untersucht. Mittels der „Ballistischen Elektronen Emissions Mikroskopie“ (BEEM) konnten die Schottky-Dioden bis auf atomarer Skala charakterisiert werden.

Der zweite Abschnitt behandelt ein bei uns entwickeltes neues Konzept für die Analyse des ballistischen Transports durch Adsorbate, wie z.B. organische Moleküle. Man erhält Informationen, die zu bereits etablierten STM basierten Analysemethoden komplementär sind, und die zuvor in dieser Form nicht zugänglich waren.

### 1. Abschnitt

Die Untersuchungen zu ultradünnen Silberfilmen auf Silizium haben gezeigt, dass die elektronischen Eigenschaften der Schottky-Dioden wenig von der Wahl der Substratorientierung (Si(100) oder Si(111)) abhängen. Vielmehr ist die Präparation des Substrats ein kritischer Parameter. Für Siliziumoberflächen, die nur sehr moderat geheizt wurden (ca.  $400\text{ K}$ ), ist der Durchsatz an ballistischen Elektronen durch die Dioden zwar deutlich höher als für auf  $1500\text{ K}$  geheizte Siliziumproben, jedoch wachsen die Silberfilme auf den moderat geheizten Proben mit einer sehr rohen Oberflächenrauigkeit auf. Dahingegen konnten auf den zuvor hoch geheizten Siliziumsubstraten epitaktische Silberfilme mit einer geringen Oberflächenrauigkeit von 1-4 atomaren Lagen aufgewachsen werden. Da zur Untersuchung mit dem STM epitaktische Metallfilme mit geringer Oberflächenrauigkeit von Vorteil sind, wurde die laterale Analyse zum ballistischen Transport daher auf den hoch geheizten Siliziumsubstraten durchgeführt.

Lateral aufgelöste BEEM-Bilder zeigten für die Silberfilme ähnliche Effekte wie sie bereits für Gold/Silizium bekannt sind. So tritt unabhängig von der Orientierung des Substrats ein erhöhtes BEEM-Signal an Stufenkanten der Silberoberfläche auf. Für die Injektion von Elektronen in eine Kante ergibt sich eine Verteilung der  $k$ -Vektoren, die besser zum der des jeweiligen Siliziumsubstrats passt. Die Folge ist ein erhöhtes BEEM-Signal.

Für die Epitaxie von ultradünnen Wismutfilmen konnte gezeigt werden, dass diese mit ähnlich hoher Güte wie Silber auf den Si(100)-2x1 und Si(111)-7x7 Substraten präpariert werden können. Im Gegensatz zu den Ag/Si-Dioden ist besonders der Durchsatz an ballistischen Elektronen bei gleichen experimentellen Bedingungen um ein Vielfaches vergrößert. Folglich eignen sich Bi/Si Dioden besonders gut zur Detektion von ballistischen Elektronen und bieten zusätzlich ein epitaktisch gewachsenes Templat mit einer Oberflächenrauigkeit von ebenfalls nur 1-4 atomaren Lagen.

Für Si(111) treten Kantensignale im BEEM-Strom auf, für Si(100) hingegen nicht. Da bei Wismut (im Gegensatz zu Silber) freie Elektronenzustände in der Nähe des Gamma-Punkts existieren, ist der Überlapp mit dem jeweiligen Siliziumsubstrat unterschiedlich. So können die Elektronen das Leitungsbandminimum (LBM) am Gamma-Punkt eines Si(100)-Substrats erreichen. Da Si(111) dort kein LBM besitzt, sehen die BEEM-Bilder jeweils verschieden aus. Zusammenfassend bestätigen diese Messungen das von Mario Dähne postulierte Modell zur Erklärung der Kantensignale.

Weiterführend erlaubt die Analyse der Wismutfilme mittels BEEM eine Charakterisierung des Wachstums von Wismut auf Silizium. Die abwechselnd orientierten 2x1-Terrassen des Siliziumsubstrats erzeugen einen Kontrast in den BEEM-Bildern. Damit lässt sich die Annahme bestätigen, dass einzelne große Wismutdomänen mehrere Siliziumstufen überwachsen.

## 2. Abschnitt

Im Gegensatz zur bislang gängigen Geometrie bei BEEM-Messungen an mehrlagigen Systemen, wurde in unseren Experimenten die zu analysierende Spezies nicht an der Schottky-Grenzfläche, sondern oben auf die Metallelektrode platziert. Die Tunnelspitze fungiert dann als Emitter von Elektronen und die Schottky-Diode als Detektor von ballistischen Elektronen. Man hat damit eine Art Elektronen-Transmissions-Mikroskop, das aber im dafür bislang unzugänglichen Energiebereich zwischen der Fermi- und der Vakuumenergie arbeitet und wie ein STM in seiner Auflösung nicht durch Beugungsphänomene eingeschränkt wird.

Studien an den organischen Modellmolekülen C<sub>60</sub> und PTCDA zeigen erstmals die Pfade ballistischer Elektronen durch die Moleküle mit molekularer Auflösung.

Für PTCDA Moleküle findet man eine erhöhte Transmission der ballistischen Elektronen entlang des Moleküls, wobei die Form der Moleküle in den BEEM-Bildern unabhängig von der Energie der Elektronen ist. Zwischen den Molekülen ist die Transmission deutlich abgeschwächt. Die Form der Moleküle im BEEM-Bild kann man mit Beiträgen des *LUMO+1* Zustand des Moleküls assoziieren. An den kurzen Seiten der Moleküle ist der BEEM-Strom

---

leicht erhöht. Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen an PTCDA/Ag(111) zeigen, dass dort die Kopplung der Anhydridgruppen zum Substrat besser ist. Spektroskopie mittels BEES zeigt eine geringere Transmission für die PTCDA bedeckten Bereiche und eine andere Kurvenform im Spektrum als für unbedeckte Bereiche. Erst durch Anpassen mit einer zusätzlichen Barriere lässt sich der Kurvenverlauf exakt beschreiben.

Auch für das Fulleren  $C_{60}$  konnte ebenfalls erstmalig molekulare Auflösung für die Transmissionspfade ballistischer Elektronen erreicht werden. Dabei erscheinen die  $C_{60}$  Moleküle für Energien bis  $1.5\text{ eV}$  als homogen transmittierend, während ab einer Energie von mehr als  $1.5\text{ eV}$  eine interne Feinstruktur in den BEEM-Bildern auftritt. Das Maximum der Transmission liegt dann auf den Rändern der  $C_{60}$  Moleküle. In spektroskopischen BEES-Messungen tritt für  $C_{60}$  bei  $1.5\text{ eV}$  ein Knick im Spektrum auf, ab dem die Transmission erhöht ist. Diesem Knick kann man einer Energiebarriere zuordnen, die das Auftreten eines zusätzlichen ballistischen Elektronenkanals beschreibt. Der Vergleich mit STS-Messungen anderer Arbeitsgruppen zeigt, dass bei dieser Energie der  $LUMO+1$  Zustand der  $C_{60}$  Moleküle liegt, während der  $LUMO$  Zustand unter der Barriere der Bi/Si-Diode liegt. Einige  $C_{60}$  Moleküle zeigten darüber hinaus eine besonders hohe Transmission, die ungefähr dem unbedeckten Wismut entspricht.

Die unerwartet hohe Auflösung im BEEM-Signal erlaubt darüber hinaus eine strukturelle Charakterisierung des Wachstums der Molekülschichten. Da die BEEM-Bilder sowohl die auf den Wismutfilmen deponierten Moleküle, als auch die atomare Struktur der Bi(111)-Oberfläche abbilden, war es möglich, ein Wachstumsmodell für  $C_{60}$  auf Bi(111) zu erstellen. Die Kopplung der molekularen Orbitale zum Metallsubstrat scheint maßgeblich zu sein für den ballistischen Transport von Elektronen.

Das neue Konzept zur Untersuchung des ballistischen Transports eröffnet die Möglichkeit, verschiedenste Adsorbatsysteme zu untersuchen. Dies könnte helfen, die Erkenntnisse zum ballistischen Transport zu komplettieren.

## Ausblick

Als Ausblick bieten sich vor allem weitere Messungen mit Adsorbaten auf den Schottky-Dioden an. Für die bislang gezeigten Messungen zum ballistischen Transport durch PTCDA und  $C_{60}$  Moleküle sind weiterhin viele Fragen offen. So ist bislang nicht genau geklärt, welcher Mechanismus für den BEEM-Kontrast der Molekülschichten in Frage kommt. Dafür wären neben Tunnelspektroskopiemessungen (STS) an diesen Molekülen auf einem Wismut-

substrat auch theoretische Betrachtungen nötig. Diese müssten den besonderen experimentellen Begebenheiten unserer neuen BEEM-Geometrie Rechnung tragen.

Weiterführend wäre es sinnvoll z.B. ein dem PTCDA vergleichbares Perylenderivat zu untersuchen, dass sich in den funktionalen Gruppen vom PTCDA unterscheidet. Da in der Arbeitsgruppe bereits erfolgreich STM- und AFM-Messungen zu DM-PTCDI durchgeführt wurden, stellt dies einen idealen Kandidaten dar. Beim DM-PTCDI ist das mittlere Sauerstoffatom an den kurzen Seiten des Moleküls durch Methyl-Gruppen ersetzt. Diese Gruppen besitzen einen Freiheitsgrad bezüglich ihrer Lage auf der Oberfläche. Verglichen mit PTCDA ist die Kopplung des Moleküls zum Substrat demnach verändert, so dass ein anderer BEEM-Kontrast auftreten sollte. Der Vergleich beider Moleküle beim BEEM-Experiment könnte weitere Indizien zum Kontrastmechanismus bei der von uns gewählten BEEM-Geometrie liefern.

Für  $C_{60}$  stellt sich die interessante Frage, ob man mit einer gezielten Dotierung mit Alkali-Atomen die erhöhte Transmission der einzelnen  $C_{60}$  Moleküle induzieren kann.

Eine offene Frage für beide Molekülsysteme ist, wie der ballistische Transport durch mehrlagige Schichten geschieht. Dabei würde die Kopplung zwischen den Moleküllagen in den Vordergrund der Messungen rücken.

Neben all diesen Messungen zum ballistischen Transport von Elektronen kann man auch den Transport von Löchern untersuchen. Nutzt man p-dotiertes Silizium als Substrat, so besitzt die Schottky-Diode gleichrichtende Eigenschaften für den Transport von Löchern. Mit der von uns gewählten BEEM-Geometrie könnte man dann den ballistischen Transport von Löchern durch Adsorbatschichten studieren. Die Präparation der Metallfilme auf p-dotiertem Silizium sollte völlig analog zu n-dotierten Substraten verlaufen, wobei die gleiche Filmqualität zu erwarten ist. Besonders aus dem Vergleich mit anderen Messungen könnte man dann entscheiden, wie die molekularen Orbitale den Transport der ballistischen Elektronen beeinflussen.

---

## 7. Danksagung

Zu guter letzt möchte ich noch allen Personen danken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit in irgendeiner Form beigetragen haben. Die Reihenfolge der erwähnten Personen steht in keinem Zusammenhang zur Wichtigkeit der Hilfen.

Zunächst wäre besonders Prof. Dr. Rolf Möller zu nennen. Ihm danke ich für die Möglichkeit zwei hochaktuelle und interessante Forschungsprojekte zusammen mit meinem Mitdoktoranden Amin Bannani und mit viel Eigenverantwortung durchführen zu dürfen.

Für die freundliche Übernahme des Zweitberichts möchte ich mich bei Prof. Dr. Axel Lorke bedanken.

Direkt an den Experimenten beteiligt war der Leidensgenosse Amin Bannani, der mit mir zusammen einige kritische Situationen im Labor durchleben musste. Trotz der langen Zeit ist die Zusammenarbeit immer produktiv und zielstrebig gewesen, auch wenn wir oft die Einzigen waren, die das R.C.L.S.-Team im Einsatz gesehen haben.

Im Nanoprobelabor ist vor allem unser ehemaliger Diplomand Manfred Matena hervorzuheben, der nicht nur eine große Hilfe war, sondern auch die Laboratmosphäre positiv bereicherte. Danke auch für die anstrengenden Badminton-Matches nach der Arbeit.

Aus den Nachbarlaboren sind da besonders Markus Fendrich und Hatice Karacuban zu nennen. Auch wenn zu Markus deutliche Differenzen bei der Diskussion über Fußball auftreten, sind die Mittagessen erfreulich frei von jeglichen Arbeitsthemen.

Hatice Karacuban danke ich nicht nur für die tolle Atmosphäre in der Arbeitsgruppe, sondern vor allem für die Freundschaft außerhalb der Uni.

Lukas Spickermann, dir danke ich für deine Freundschaft während meiner Zeit an der Uni und für die vielen Videoabende und Chill-Outs in deiner Wohnung. Zwar konnte ich nicht immer deine sarkastische Sicht der Dinge teilen, aber auch viele kontroverse Diskussionen bleiben unvergessen.

Stefan Kähle danke ich für seine Freundschaft und die Möglichkeit während des Essens komplett auf physikalische Diskussionen verzichten zu können.

Aus der Arbeitsgruppe ist dann noch Bastian Weyers zu nennen, der vor allem bei PC-Problemen immer hilfreich war.

Winfried Langenkamp danke ich für seine offene und freundliche Art und seine stete Hilfsbereitschaft. Auch unsere gute Zusammenarbeit bei diversen Übungsgruppen möchte ich lobend erwähnen.



Tobias Kunstmann danke ich, dass er trotz seiner höchst effizienten Bürostruktur;-) dazu gekommen ist, mir Tipps und Korrekturvorschläge für die Arbeit zu geben.

David Krix und Ramona Nünthel sei im Besonderen für das HF-Ätzen der Siliziumproben gedankt. Ohne sie wären die Messungen folglich gar nicht erst möglich gewesen.

Die Neudiplomanden Sascha Koch, Alexander Bernhart, Christian Weiss, Kornelia Huba und Evgeny Zubkov haben dafür gesorgt, dass das Durchschnittsalter der Ag endlich mal wieder etwas gesunken ist. Euch alles Gute bei euren Diplomarbeiten.

Thorsten Wagner hat während der Sommermonate den Ag-Alltag immer wieder mal mit Eis oder Melonen versüßt.

Hermann Nienhaus war für Fragen immer offen und stets diskussionsbereit.

Aber auch die ehemaligen Mitglieder der Ag seien nicht vergessen, wie Markus Gabriel und Meike Stöhr, die dafür gesorgt haben, dass ich bei der Ag-Möller meine Diplomarbeit begonnen habe.

Andreas Schlarb hat mich vor allen durch die Organisation verschiedener Sportevents (Volleyball, Fußball) immer wieder vom Arbeitsalltag ablenken können.

Dominik Paulkowski sein besonders für seine Zapfkünste beim letzten SFB-Workshop gedankt.

Ein ganz herzlicher Dank gebührt auch unseren Technikern. Vor allem Detlef Utzat danke ich für quasi jedes elektronische Bauelement in unserem Labor und dafür, dass er es versucht hat auch Nichteingeweihten Elektronik etwas näher zubringen.

Willy Platz stand jederzeit helfend zur Seite, wenn es mal wieder darum ging „mal eben“ und „sofort“ ein wichtiges UHV-Teil herzustellen, danke dafür. Helmut Müntz danke ich für nette Gespräche beim Kaffee und einige kurzfristige Sachen von der Drehbank/Fräse.

Unserer ehemaligen Sekretärin Frau Pötter sei für die unkomplizierte und prompte Hilfe bei Bestellungs- oder Vertragsangelegenheiten gar nicht genug zu danken. Auch Frau Dagmar Schwickert ist jederzeit ansprechbar und bevor man sich versieht hat man `nen neuen Vertrag. Als letztes sei meiner Familie gedankt. Meinen Eltern dafür, dass sie mir überhaupt erst das Studium mit anschließender Promotion ermöglichten. Danke für die Unterstützung und das Verständnis, wenn meine Laune mal wieder nicht die beste war. Meiner Schwester Romina Bobisch danke ich für viele kurzweilige Gespräche über alles was nicht mit Physik zu tun hat und für viele nette Stunden beim Zocken oder Filmgucken.

Nele Veddeler, dir danke ich vor allem für dein Verständnis und das Ertragen meiner Launen und die schöne Zeit mit dir. Dank deines unermüdlichen Ansporns und nicht zuletzt dem Korrekturlesen konnte ich meine Dissertation zu einem (guten?) Ende bringen.

---

Tja und bevor ich noch ins Schwafeln gerate, mache ich an dieser Stelle Schluss mit den Worten:

„Wir philosophieren nicht, weil wir die absolute Wahrheit haben, sondern weil wir sie suchen.“ Hans-Georg Gadamer



---

## 8. Literaturverzeichnis

- [Alt92] Altman, E. I., Colton, R. J., *Surface Science* **279**, 49 (1992);
- [Alt93] Altman, E. I., Colton, R. J., *Surface Science* **295**, 13 (1993);
- [Alt93b] Altman, E. I., Colton, R. J., *Physical review B* **48**, 18244 (1993);
- [Alt94] Altman, E. I., Colton, R. J., *Journal of Vacuum Science and Technology B* **12**, 1906 (1994);
- [And01] de Andres, P. L., Garcia-Vidal, F. J., Reuter, K., Flores, F., Theory of ballistic electron emission microscopy, *Progress in Surface Science* **66**, 3 (2001);
- [And37] Andersen, H. C., Die Prinzessin auf der Erbse, *Märchen für Kinder erzählt*, (1837);
- [Ast01] Ast C. R., Höchst, H., Fermi Surface of Bi(111) Measured by Photoemission Spectroscopy, *Physical Review Letters* **87** (17), 177602 (2001);
- [Ast03] Ast C. R., Höchst, H., Indication of Charge-Density-Wave Formation in Bi(111), *Physical Review Letters* **90** (1), 177602 (2003);
- [Ban02] Bannani, A., Untersuchung mehrlagiger Molekülschichten, *Diplomarbeit*, Universität Essen, (2002);
- [Ban07] Bannani, A., Ladungstransport in dünnen metallischen Filmen, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, (2007);
- [Ban07] Bannani, A.; Bobisch, C., Möller, R., *Science* **315**, 1824 (2007);
- [Bau94] Bauer A., Ludeke, R., *Journal of Vacuum Science and Technology B* **12**, 2667 (1994);
- [Bel88] Bell, L. D. and Kaiser, W. J., *Physical Review Letters* **61** (20), 2368 (1988);

- [Bin86] Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, Ch., Atomic force microscopy, *Physical Review Letters* **56** (9), 930 (1986);
- [Bin81] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., and Weibel, E., *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982);
- [Bob02] Bobisch, C., Untersuchung heterogener Molekülschichten, *Diplomarbeit*, Universität Essen, (2002);
- [Bob03] Bobisch, C.; Wagner, Th. ; Bannani, A. ; Moller, R.: Ordered binary monolayer composed of two organic molecules: Copperphthalocyanine and 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic- dianhydride on Cu(111), *The Journal of Chemical Physics* **119**, 9804 (2003);
- [Bob07] Bobisch, C., Bannani, A., Matena, M., Möller, R., Ultrathin Bismuth films on Si(100), *Nanotechnology* **18**, 055606 (2007);
- [Bra74] Braun, F., Über die Stromleitung durch Schwefelmetalle, *Pogg. Ann.* **153**, 556 (1874);
- [Cer97] Cerdá, J., van Hove, M. A., Saudet, P., Salermon, M., *Phys. Rev. B*, **56** (15), 885 (1997);
- [Chi00] Chizhov, I., et al., *Journal of Crystal Growth* **208**, 449 (2000);
- [Con66] Conley, J. W., Duke, C. B., Mahan, G. D., and Tiemann, J. J., *Physical Review* **150**, 466 (1966);
- [Cub94] Cuberes, M. T., Bauer, A., wen, H. j., Vandre, D., Prietsch, M., Kaindl, G., *Journal of Vacuum Science and Technology B* **12**, 2422 (1994);
- [Däh00] Dähne-Prietsch, M., Kalka, T., Hot Electron transport processes in ballistic-electron emission microscopy at Au-Si interfaces, *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* **109**, 211 (2000);

- 
- [Eig90] Eigler, D. M., Schweizer, E. K., *Nature* **344**, 524 (1990);
- [Ere03] Eremtchenko, M., Schaefer, J. A., Tautz, F. S., Understanding and tuning the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design, *Nature* **425**, 602 (2003);
- [Fee87] Feenstra, R. M., Stroicio, J. A., Tersoff, J., Fein, A., *Physical Review Letters* **58**, (1987);
- [Fen05] Fendrich, M., Wachstum organischer Moleküle auf anorganischen Oberflächen - Rechnungen und Simulationen mit Hilfe empirischer Potentiale, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen (2005);
- [Fin91] Fink, H.-W., Schmid, H., Kreuzer, H. J., Wierzbicki, A., Atomic Resolution in Lensless Low-Energy Electron Holography, *Physical Review Letters* **67** (12), 1543 (1991);
- [Föl95] Fölsch, S., Meyer, G., Winau, D., and Rieder, K. H., Horn-von Hoegen, M., Schmidt, T., and Henzler, M., Reconstruction-dependent orientation of Ag(111) films on Si(001), *Physical Review B* **52** (19), 13745 (1995);
- [Fra95] Franklin, G. E., Tang, S., Woicik, J. C., Bdzyk, M. J., Freeman, A. J., Golovchenko, J. A., High-resolution structural study of Bi on Si(001), *Physical Review B* **52** (8), R5515 (1995);
- [Gie00] Giessibl, F. J., Atomic resolution on Si(111)-7x7 by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork, *Applied Physics Letters* **76** (11), 1470 (2000);
- [Gim94] Gimzewski, J. K., Modesti, S., Gerber, Ch., Schlittler, R. R., *Chemical Physics Letters* **213**, 401 (1994),
- [Gim94b] Gimzewski, J. K., Modesti, S., David, T., Ch., Schlittler, R. R., *Journal of Vacuum Science and Technology B* **12**, 1942 (1994),
- [Glö98] Glöckler, K., et al., *Surface Science* **405**, 01 (1998);

- [Hor95] Horn-von Hoegen, M., Schmidt, T., Henzler, M., Meyer, G., Winau, D., Rieder, K. H., Epitaxial layer growth of Ag(111)-films on Si(100), *Surface Science* **331-333**, 575 (1995),
- [Hua98] Huang, L., Jay Chey, S., Weaver, J. H., Metastable structures and critical thickness: Ag on Si(111)-7x7, *Surface Science Letters* **416**, L1101 (1998);
- [Iba02] Ibach, H. and Lüth, H. Festkörperphysik. *Springer*, (2002);
- [Jäc04] Jäckel, F., Watson, M. D., Müllen, K., Rabe, J. P., Prototypical Single-Molecule Chemical-Field-Effect Transistor with Nanometer-Sized Gates, *Physical Review Letters* **92** (18), 188303-1 (2004);
- [Joa90] Joachim, C. Sautet, P., Electron Tunneling through a Molecule, in Scanning tunneling Microscopy and related Phenomena, Ed. By Behm, R. J., Garcia, N., and Rohrer, H., Series E: *Applied Sciences* **184**, 377 (1990);
- [Joa95] Joachim, C., Gimzewski, J. K., Schlittler, R. R., Chavy, C., *Physical Review Letters* **74**, 2102 (1995);
- [Joa00] Joachim, C., Gimzewski J.K., Aviram A., Electronics using Hybrid-Molecular and Mono-molecular Devices, *Nature*, **408**, 541 (2000);
- [Kai88] W. J. Kaiser and N. D. Bell, Direct Investigation of Subsurface Interface Electronic Structure by Ballistic-Electron-Emission Microscopy, *Physical Review Letters* **60** (14), 1406 (1988);
- [Kal96] Kalka, T., Dähne-Prietsch, M., Kaindl, G., in: Scheffler, M., Timmermann, R., (Eds.), The Physics of Semiconductors, *World Scientific*, Singapore, 1015 (1996),
- [Kam05] Kammler, M., Horn-von Hoegen, M., Low energy diffraction of epitaxial growth of bismuth on Si(111), *Surface Science* **576**, 56 (2005);

---

[Kaw81] Kawazu, A., Otsuki, T., Tominaga, G., Growth of Bismuth Layers on Si(100) Surfaces, *Japanese Journal of Applied Physics* **20** (3), 553 (1981);

[Kel65] Keldysh, L. V., Sov. Phys. JETP **20**, 1018 (1965);

[Kil06] Kilian, L., Umbach, E., Sokolowski, M., A refined structural analysis of the PTCDA monolayer on the reconstructed Au(111) surface “Rigit or distorted carpet?”, *Surface Science* **600**, 2633 (2006);

[Kim05] Kim, T. K., Wells, J., Kirkegaard, C., Li, Z., Hoffmann, S. V., Gayone, J. E., Fernandez-Torrente, I., Häberle, P., Pascual, J. I., Moore, K. T., Schwartz, A. J., He, H., Spence, J. C. H., Downing, K. H., Lazar, S., Tichelaar, F. D., Borisenko, S. V., Knupfer, M., Hoffmann, Ph., Evidence against a charge density wave on Bi(111), *Physical Review B* **72**, 085440 (2005);

[Kit91] Kittel, C. Einführung in die Festkörperphysik. R. Oldenbourg Verlag, (1991);

[Kob02] Kobittski, A., Yu., Scholz, R., Vragovic, I., Wagner, H. P., Zahn, D. R. T., Low-temperature time-resolved photoluminescence characterization of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride crystals, *Physical Review B* **66**, 153204 (2002);

[Kom99] Komolov, S. A., Gerasimova, N. B., Siderenko, A. G., Alayaev, Yu. G., Novolodskii, V. A., Characteristic electron energy losses in organic PTCDA films, *Technical Physics Letters* **25** (10), 809 (1999);

[Kra06] Kraft, A., Temirov, R., Henze, S. K. M., Soubatch, S., Roling, M., Tautz, F. S., Lateral adsorption geometry and site-specific electronic structure of a large organic chemisorbate on a metal surface, *Physical Review B* **74**, 041402 (2006);

[Krö06] Kröger, J., Neel, N., Jensen, H., Berndt, R., Rurai, R., Lorente, N., Molecules on vicinal Au surfaces studied by scanning tunnelling microscopy, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 51 (2006);



- [Kro85] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E., *Nature* **318**, 162 (1985);
- [Kun05] Kunstmann, T., Schlarb, A., Fendrich, M., Wagner, Th., Möller, R., Hoffmann, R., Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on KBr(001), *Physical Review B* **71**, 121403R (2005);
- [Kuna05] Kunardi, L., Troadec, C., Chandrasekhar, N., Switching in organic devices caused by nanoscale Schottky barrier patches, *The Journal of Chemical Physics* **122**, 204702 (2005);
- [Lee91] Lee, E. Y., Schowalter, L. J., *Journal of Applied Physics* **70**, 2156 (1991);
- [Lee96] Lee, E. Y., Bhargava, S., Chin, M. A., Narayanamurti, V., Pond, K. J., Luo, K., Observation of misfit dislocations at the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  interface by ballistic-electron-emission microscopy, *Applied Physics Letters* **69** (7), 940 (1996);
- [Li05] Li, W., Kavanagh, K. L., Matzke, C. M., Talin, A. A., Leonard, F., Faleev, S., Hsu, J. W. P., Ballistic Electron Emission Microscopy Studies of Au/Molecule/n-GaAs Diodes, *J. Chem. Phys. B* **109**, 6252 (2005);
- [Lop06] Loppacher, Ch., Zerweck, U., Eng, L. M., Gemminf, S., Seifert, G., Olbrich, C., Morawetz, K., Schreiber, M., Adsorption of the PTCDA on a partially KBr covered Ag(111) substrate, *Nanotechnology* **17**, 1568 (2006);
- [Lud93] Ludeke, R., *Physical Review Letters* **70**, 214 (1993);
- [Man97] Manke, C., Bodschwinn, Y., and Schulz, M., *Applied Surface Science* **117**, 321 (1997);
- [Mat05] Matena, M., Mikroskopie mit ballistischen Elektronen, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen (2005);
- [Mey05] Meyer, E., Hug, H. J., Bennewitz, R. Scanning Probe Microscopy, The lab on a tip, *Springer*, Berlin (2003);

---

[Mey94] Meyer, G., and Rieder, K. H., Low-temperature scanning tunnelling microscopy study of nucleation, percolation, and growth of ultrathin Ag films on Si(111)-7x7, *Applied Physics Letters* **64**, 3560 (1994);

[Mey94b] Meyer, G., Rieder, K. H., Low temperature STM study on the growth on ultrathin Ag films on Si(111)-7x7, *Surface Science* **331-333**, 600 (1994);

[Mey98] Meyer, T., Sirringhaus, H., Lee, E. Y., von Känel, H., *Thin Solid Films* **318**, 195 (1998);

[Mik99] Miki, K., Bowler, D. R., Owen, J. H. G., Briggs, G. A. D., Sakamoto, K., Atomically perfect bismuth lines on Si(001), *Physical Review B* **59** (23), 14868 (1999);

[Mön96] Mönch, W. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **14**(4), 2985 (1996);

[Mön04] Mönch, W., *Electronic Properties of Semiconductor Interfaces*, Springer, (2004);

[Möni05] Mönig, H., Sun, J., Koroteev, M. Yu., Bihlmayer, G., Wells, J., Chulkov, E. V., Pohl, K., Hofmann, Ph., Structure of the (111) surface of bismuth: LEED analysis and first-principles calculations, *Physical Review B* **72**, 085410 (2005);

[Mor02] Morita, S., Wiesendanger, R., Meyer, E., *Noncontact Atomic Force Microscopy, in Nanoscience and Technology*, Springer (2002);

[Nag00] Nagao, T., Doi, T., Sekiguchi, T. and Hasegawa, S., Epitaxial Growth of Single-Crystal Ultrathin Films of Bismuth on Si(111), *Japanese Journal of Applied Physics* **39**, 4567 (2000);

[Nag04] Nagao, T., Saito, M., Yaginuma, S., Fujikawa, Y., Kogure, T., Ohno, T., Hasegawa, Y., Hasegawa, S., and Sakurai, T., Nanofilm Allotrope and Phase Transformation of ultrathin Bi Film on Si(111)-7x7, *Physical Review Letters* **93** (10), 105501-1 (2004);

- [Nag05] Nagao, T., Yaginuma, S., Saito, M., Kogure, T., Sadowski, J. T., Ohno, T., Hasegawa, S., and Sakurai, T., Strong lateral growth and crystallization via two-dimensional allotropic transformation of semi-metal Bi film, *Surface Science Letters* **590**, L247 (2005);
- [Nai96] Naitoh, M., Watanabe, A., Nishigaki, S., An STM observation of silver growth on hydrogen-terminated Si(111) surfaces, *Surface Science* **357-358**, 140 (1996);
- [Nai97] Naitoh, M., Shimaya, H., Nishigaki, S., Oishi, N., Shoji, F. Scanning tunnelling microscopy observation of bismuth growth on Si(100) surfaces, *Surface Science* **377-379**, 899 (1997);
- [Nam95] Nam, A. J., Teren, Lusby, T. A., Melmed, A. J., *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **13** (4), 1556 (1995);
- [Nan06] *Nanoprobe team*: Bannani, A., Bobisch, C. B., Matena, M. (2002-2006);
- [Naz05] Nazin, G.V., Qiu X. H., Ho W., Charging and Interaction of Individual Impurities in a Monolayer Organic Crystal, *Physical Review Letters* **95**, 166103 (2005);
- [Nie02] Nienhaus, H., Gergen, B., Weinberg W.H., McFarland, E.W., Detection of chemically induced hot charge carriers with ultrathin metal film Schottky contacts, *Surface Science* **514**, 172 (2002);
- [Nie06] Nienhaus H., Glass, S., Probing the distribution of hot charge carriers generated in Mg surfaces by oxidation, *Surface Science* **600**, 4285 (2006);
- [Nol04] Nolting, W. Grundkurs Theoretische Physik 5/1. *Springer*, (2004);
- [Oga99] Ogawa, T., Kuwamoto, K., Isoda, S., Kobayashi, T. & Karl, N. 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (ptcda) by electron crystallography., *Acta Cryst.* **B 55**, 123 (1999);
- [Omi] Bilddaten freundlicherweise bereitgestellt von Omicron NanoTechnology GmbH

---

[Ono07] Ono, T., Hirose, K., First-Principles Study of Electron-Conduction Properties of C<sub>60</sub> Bridges, *Physical Review Letters* **98**, 026804 (2007);

[Ori] Origin *OriginPro 7.5*, Origin Lab Corporation (2003);

[Pab01] de Pablos, P. F., Garcia-Vidal, F. J., Flores, F., de Andres, P. L., A comparison between BEEM currents on Au/Si(111) and Au/Si(100): inelastic and geometrical effects, *Surface Science* **482-485**, 430 (2001);

[Pri95] Prietsch, M., *Physics Reports* **253** (4), 163 (1995);

[Qui62] Quinn, J. J., *Physical Review* **126**, 1453 (1962);

[Reu98] Reuter, K., Garcia-Vidal, de Andres, P. L., F. J., Flores, F., Heinz, K., *Physical Review Letters* **81**, 4963 (1998);

[Reu99] Reuter, K., de Andres, P. L., Garcia-Vidal, F. J., Flores, F., Hohenester, U., and Kocevar, P. *Europhysics Letters* **45**, 181 (1999);

[Ric65] Ritchie, R. H. and Ashley, J. C., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **26**, 1689 (1965);

[Rog02] Robereo, C., Pascual, J. I., Gomez-Herrero, J., Baro, A. M., *Journal of Chemical Physics* **116**, 832 (2002);

[Sad05] Sadowski, J. T., Nagao, T., Yaginuma, S., Fujikawa, Nakajima, K., Sakurai, T., Thayer, G. E., and Tromp, R. M., Thin bismuth film as a template for pentacene growth, *Applied Physics Letters* **86**, 073109 (2005);

[Sau88] Sautet, P., Joachim C., *Phys. Rev. B* **38** (12), 238 (1988);

[Sau91] Sautet, P., Joachim, C., *Chem. Phys. Lett.* **185**, 23 (1991);

- [Sau92] Sautet, P., Joachim, C., *Surf. Sci.* (**271**), 387 (1992);
- [Sau96] Sautet P., Bocquet M.-L., Shape of molecular adsorbates in STM image: a theoretical study of benzene on Pt(111), *Phys. Rev. B* **53** (8), 4910 (1996);
- [Sch39] Schottky, W., Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter, *Zeitschrift für Physik* **113**, 367 (1939);
- [Sch94] Schürlein, T. J., Armstrong, N. R., Formation and characterization of epitaxial phthalocyanine and perylene monolayers and bilayers on Cu(100): LEED and TDS studies, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **12**(4) (1994);
- [Sch95] Schmitsdorf, R. F., Kampen, T. U., and Mönch, W. *Surface Science* **324**, 249 (1995);
- [Sea78] Seah, M. P., Dench, W. A., Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids, *Surface and Interface Analysis* **1** (1), 2 (1978);
- [Ser03] Service, R. F., Next-Generation Technology hits an Early Midlife Crisis, *Science* **302**, 556 (2003);
- [SfB02] Sonderforschungsbereich: Energiedissipation an Oberflächen, *SfB 616*, gefördert durch die DFG, (seit 2002);
- [She06] Vorlage: Jonathan Sherwood, University of Rochester, siehe auch [http://www.rochester.edu/news/photos/hi\\_res/BallisticTransistor/WebGallery/index.html](http://www.rochester.edu/news/photos/hi_res/BallisticTransistor/WebGallery/index.html)
- [Shi93] Shioda, R., Kawazu, A. Baski, A. A., Quate, C. F., Nogami, J., Bi on Si(111): Two phases of the  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  surface reconstruction, *Physical Review B* **48** (7), 4895 (1993);
- [Sim63] Simmons, J. G., *Journal of Applied Physics* **34**(6), 1793 (1963);
- [Sir94] Sirringhaus, H., Lee, E. Y., von Känel, H., *Physical Review Letters* **73**, 577 (1994);

- 
- [Sir95] Sirringhaus, H., Lee, E. Y., von Känel, H., Surface effects in ballistic-electron-emission microscopy, *Surface Science* **331-333**, 1277 (1995);
- [Smi64] Smith, G., Baraff, G. A., Rowell, J. M., *Physical Review* **135**, A1118 (1964);
- [Son98] Song, A. M., Lorke, A., Kriele, A., Kotthaus, J. P., Wegscheider, W., Bichler, M., Nonlinear Electron Transport in an Asymmetric Microjunction: A Ballistic Rectifier, *Physical Review Letters* **80** (17), 3831 (1998)
- [Sok03] Sokolowski-Tinten K., Blome, C., Blums, J., Cavalleri, A., Dietrich, C., Tarasevitch, A., Uschmann, I., Förster, E., Kammler, M., Horn-von-Hoegen, M., von der Linde, D., Femtosecond X-ray measurement of coherent lattice vibrations near the Lindemann stability limit, *Nature* **422**, 287 (2003);
- [Sti98] Stipe, B. C., Rezaei, M. A., Ho, W., Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy, *Science* **280** (12), 1732 (1998);
- [Str98] Strohmaier, R., Petersen, J., Gompf, B., Eisenmenger, W., *Surf. Sci.* **418**, 91 (1998);
- [Swa05] Swarbrick, J. C., Ma, J., Theobald, J. A., Oxtoby, N. S., O'Shea, J. N., Champness, N. R., Beton, P. H., Square. Hexagonal and Row Phases of PTCDA and PTCDI on Ag-Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 12167 (2005);
- [Tem06] Temirov, R. Soubatch, S., Luican, A., Tautz, F. S., Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate, *Nature* **444**, 350 (2006);
- [Ter85] Tersoff, J., and Hamann, D. R. *Physical Review B (Condensed Matter)* **31** (2), 805 (1985);
- [Tim99] Timp, G., Bude, J., Bourdelle, K., Garno J., Ghetti, A., Gossmann, H., et al., The ballistic nano-transistor, *IEDM Tech. Dig.*, 55 (1999)
- [Trom86] Tromp, R. M., Hamers, R. J., Demuth, J. E., *Physical Review B* **34**, 1388 (1986);

- [Tro05] Troadec, C., Kunardi, L., Chandrasekhar, N., Ballistic emission spectroscopy and imaging of a buried metal/organic interface, *Applied Physics Letters* **86**, 072101 (2005);
- [Tsu99] Tsuchie, K., Nagao, T., Hasegawa, S., Structure of C60 layers on the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface, *Physical Review B* **60** (15), 11131 (1999);
- [Ven96] Ventrice, C. A. Jr, LaBella, V. P., Ramaswamy, G., Yu, H. P., Schowalter, L. J., *Physical Review B (Condensed Matter)* **53**, 3952 (1996);
- [Voi96] Voigtländer, B., Weber T., Smilauer, P., Wolf, D. E., Transition from Island Growth to Step-Flow Growth for Si/Si(100) Epitaxy, *Physical Review Letters* **78** (11), 2164 (1996);
- [Wag04] Wagner, T.; Bannani, A.; Bobisch, C.; Karacuban, H.; Stöhr, M.; Gabriel, M.; Möller, R.: Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride crystallites on noble metal surfaces; *Organic Electronics* **5**, 35 (2004);
- [Wag06] Wagner, T., *Dissertation*, Untersuchung der Wechselwirkung organischer Moleküle auf metallischen Oberflächen, Universität Duisburg-Essen, (2006);
- [Wag07] Wagner, T.; Bannani, A.; Bobisch, C.; Karacuban, H.; Möller, R.; The initial growth of PTCDA on Cu(111) studied by STM; *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 056009 (2007);
- [Wei99] Weilmeier, M. K., Rippard, W. H., Buhrman, *Physical Review B* **59**, R2521 (1999);
- [Wey06] Weyers, B., *Dissertation*, Thermospannung in der Rastertunnelmikroskopie: Untersuchung heterogener Metalloberflächen auf atomarer Skala, Universität Duisburg-Essen (2006);
- [Wil02] de Wild, M.; Berner, S.; Suzuki, H.; Yanagi, H.; Schlettwein, D.; Ivan, S.; Barattoff, A.; Guentherodt, H.-J.; Jung, T. A.; A Novel Route To Molecular Self-Assembly: Self-Intermixed Monolayer Phases; *ChemPhysChem* **10**, 881 (2002);
- [WSxM] WSxM free software downloadable at <http://nanotec.es>;

---

[Yag03] Yaginuma, S., Nagao, T., Sadowski, J. T., Pucci, A., Fujikawa, Y., Sakurai, T., Surface pre-melting and surface flattening of Bi nanofilm on Si(111)-7x7, *Surface Science* **547**, L877 (2003);

[Yam04] Yamachika, R., Grobis, M., Wachowiak, A., Crommie, M. F., *Science* **304**, 281 (2004);

[Zah03] Zahl, P., Bierkandt, M., Schroder, S., and Klust, A. *Review of Scientific Instruments* **74** (3), 1222 (2003);

[Zan88] Zangwill, A. *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, (1988);

[Zeg04] Van Zeghbroeck, B. *Principles of Semiconductor Devices* (2004);

[Zie01] Ziegler, C., private communication, *Workshop Scanning-Probe-Microscopies and organic Materials X & Nanotechnology in Biology Medicine and Pharmacy I*, Kaiserslautern (2001);





---

# Anhang

## *I. curriculum vitae*

### Persönliche Informationen

Name: **Bobisch, Christian Alexander**  
Nationalität: deutsch  
Geburtstag & -ort: 07.01.1978, Essen, Deutschland

### Studium der experimentelle Physik

seit 2002 : wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg, Deutschland, Lehrstuhl von Prof. Dr. Rolf Möller, Thema der Dissertation: "Mikroskopie mit ballistischen Elektronen"

Nov. 2002 : Diplom (DII) Physik

2001 - 2002 : Diplomarbeit an der Universität Essen, Campus Essen, Deutschland, Lehrstuhl von Prof. Dr. R. Möller  
Thema: "Untersuchung heterogener Molekülschichten"

1997 – 2001 : Studium der experimentellen Physik; Nebenfach: Medizinische Physik, Universität Essen, Deutschland

### Schullaufbahn

1988 - 1997 : Leibniz-Gymnasium Essen  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

1984 - 1988 : Adolf Reichweinschule Altenessen (Grundschule)

## **II. Veröffentlichungen**

[Ban07] Bannani, A.; Bobisch, C., Möller, R., *Science* **315**, 1824 (2007)

[Bob03] Bobisch, C., Wagner, Th., Bannani, A.; Möller, R.; Ordered binary monolayer composed of two organic molecules: Copperphthalocyanine and 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic- dianhydride on Cu(111), *The Journal of Chemical Physics* **119**, 9804 (2003)

[Bob07] Bobisch, C., Bannani, A., Matena, M., Möller, R.; Ultrathin Bismuth films on Si(100), *Nanotechnology* **18**, 055606 (2007);

[Wag04] Wagner, T.; Bannani, A.; Bobisch, C.; Karacuban, H.; Stöhr, M.; Gabriel, M.; Möller, R.; Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride crystallites on noble metal surfaces; *Organic Electronics* **5**, 35 (2004);

[Wag07] Wagner, T.; Bannani, A.; Bobisch, C.; Karacuban, H.; Möller, R.; The initial growth of PTCDA on Cu(111) studied by STM; *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 056009 (2007)

---

### ***III. Selbständigkeitserklärung***

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst habe. Als Hilfsmittel wurden nur die angegebene Literatur und die angegebenen Programme benutzt.

Christian Bobisch,

Essen, den 21.06.2007